

T.
(043)53
2021
G 589

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE EN MULTICAPAS MULTIFERROICAS. INFLUENCIA DE LAS TENSIONES Y DEL DESORDEN ESTRUCTURAL.

Jesús Ignacio González Sutter
Doctorando

Dr. Martín Sirena
Director

Miembros del Jurado

Dr. Pablo Levy (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)
Dr. Alejandro Butera - (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)
Dr. Diego Rubi (Instituto de nanociencia y nanotecnología, Centro Atómico
Constituyentes)
Dr. Julio Guimpel (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

16 de Julio de 2021

División Resonancias Magnéticas - Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

INVENTARIO: 24180

06.09.21

Biblioteca Leo Falicov

A Ana

A mi familia

Índice de contenidos

Índice de contenidos	v
Resumen	ix
Abstract	xiii
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Multicapas y superredes	3
1.3. Fenómenos y características de los compuestos involucrados	3
1.3.1. Magnetorresistencia colosal	4
1.3.2. Multiferroicidad	5
1.4. Objetivos	7
2. Marco Teórico	9
2.1. Breves conceptos y principios del magnetismo	9
2.1.1. Magnetización y momento magnético	9
2.1.2. Magnetismo colectivo	10
2.2. Anisotropías magnéticas	11
2.2.1. Anisotropía de superficie-interfase	12
2.3. Estructuras cristalinas involucradas	14
2.3.1. Manganitas	14
2.3.2. Cerámicas ferroeléctricas de estructura perovskita	15
2.4. Teoría del doble-intercambio y otros modelos de intercambio	17
2.4.1. Super-intercambio	18
2.4.2. Doble-intercambio	19
2.5. Heteroestructuras: influencia del parámetro de red	22
3. Técnicas experimentales	25
3.1. Técnicas de fabricación y crecimiento	25
3.1.1. Pulverización catódica	25
3.1.2. Litografía óptica	29

3.1.3. Comido químico	31
3.2. Técnicas de caracterización	33
3.2.1. Microscopio de Fuerza Atómica	33
3.2.2. Difracción de rayos X	37
3.2.3. Reflectividad, XRR	39
3.2.4. Microcopía electrónica de barrido y transmisión	41
3.2.5. Magnetómetros	43
3.2.6. Equipos de transporte eléctrico	46
4. Estructura	49
4.1. Introducción	49
4.2. Reflectometría de rayos X	50
4.2.1. Simulaciones y ajustes	50
4.3. Difracción de rayos X	57
4.3.1. Difracción en multicapas	61
4.4. Microscopía electrónica: SEM y TEM	71
4.5. Mediciones superficiales de multicapas por AFM	85
4.6. Estudio de vacancias de oxígeno en bicapas de LBMO/BSTO	97
4.6.1. Procedimiento de fabricación y medición de bicapas de distinta oxigenación	97
4.6.2. Análisis de las propiedades de transporte a través de la barrera aislante y efectos de la presión de oxígeno	98
4.7. Conclusiones parciales del capítulo de Estructura	107
5. Magnetismo en multicapas	111
5.1. Introducción	111
5.2. Magnetización en función de temperatura	112
5.2.1. $M(T)$ a $H=300$ Oe	112
5.3. Magnetización en función de campo	116
5.4. E. Criticos	120
5.4.1. E. C. para Capa Muerta	120
5.5. Análisis de T_C , M_{sat} y H_c	122
5.6. Conclusiones del capítulo de magnetismo en multicapas	130
6. Magneto-transporte en multicapas	133
6.1. Introducción	133
6.2. Resistividad en función de temperatura	135
6.2.1. Resistividad sin campo magnético aplicado.	135
6.2.2. Análisis de temperatura MA	142
6.2.3. Localización de función de onda	150

6.3. Resistividad dependiente del campo magnético	162
6.3.1. Resistividad en función del campo magnético a temperatura fija	163
6.3.2. MR(H) para distintas temperaturas y espesores de la superred .	165
6.3.3. CMR en función de temperatura y espesor	168
6.4. Conclusiones del capítulo	175
7. Conclusiones generales	179
A. Apéndice: Conceptos teóricos de la reflectometría	185
Bibliografía	189
Publicaciones asociadas	201
Agradecimientos	203

Resumen

En los últimos años se han estudiado variados fenómenos y propiedades físicas de muestras en base a óxidos multiferroicos. Sin embargo, aún no se comprenden completamente cómo afectan las propiedades estructurales a los fenómenos físicos intrínsecos de estos sistemas y su potencial interés desde el punto de vista de la ciencia básica y su posible aplicación en tecnología. En el presente trabajo se realiza una investigación de la optimización y estudio de la calidad de las muestras de tipo “multiferroicos compuestos artificiales” en base a óxidos de manganeso y perovskitas ferroeléctricas, para posteriormente relacionar las características de las muestra con sus propiedades magnéticas y de transporte. El objetivo fundamental de la tesis es estudiar la correlación entre las propiedades estructurales y las propiedades magnéticas y de transporte en las superredes multiferroicas basadas en óxidos de manganeso. Esta correlación se da principalmente en las interfases, donde las características estructurales, tales como las tensiones biaxiales, el desorden y defectos estructurales afectan a las propiedades magnéticas y de transporte. Para este efecto, se diseñaron y fabricaron dos series de multicapas de distinto espaciador ferroeléctrico (FE), $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{TiO}_3$ (BSTO) y BaTiO_3 (BTO), eligiendo los compuestos de forma tal que los parámetros de red de los mismos fuesen similares o significativamente diferentes de la manganita ferromagnética (FM), $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3$ (LBMO), respectivamente. Se esperó de esta manera poder controlar o modificar el modo de crecimiento y las características estructurales de cada serie de muestras. Las muestras con BSTO mostraron un crecimiento coherente con predominio de las tensiones biaxiales en las superredes. Por otro lado, debido a la gran diferencia entre los parámetros de red de las superredes con BTO, las tensiones biaxiales relajan mediante defectos estructurales en las interfases, induciendo un predominio de los mismos en las propiedades físicas de las muestras.

En la primera parte de la tesis se presenta una caracterización estructural de las muestras que permitió evaluar la calidad y propiedades de las superredes variando el espesor de capa individual. Para esto se utilizaron técnicas de reflectometría (RRX), topografía en microscopio de fuerza atómica (AFM), microscopio de fuerza atómica conductora (CAFM), de difracción de rayos X (DRX) y de microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM). Las técnicas no destructivas sobre las muestras (RRX, AFM y DRX) permitieron estudiar espesores, calidad topográfica y la cohe-

rencia cristalográfica de las muestras. Las muestras, en general, crecen con una alta calidad y texturadas en la dirección cristalina impuesta por el sustrato. Sin embargo, se halló que sistemáticamente las superredes basadas en BTO contenían una mayor presencia de defectos y desórdenes estructurales respecto a las superredes basadas en BSTO, como consecuencia de mecanismos de relajación de la energía elástica acumulada en los sistemas de BTO. Para estudiar la influencia del proceso de oxigenación en la calidad de las superredes se estudió, mediante CAFM, la conducción a través de capas ultra-delgadas de BSTO, determinando que la calidad dieléctrica del material es fuertemente dependiente de la oxigenación. Las vacancias de oxígeno empobrecen las características aislantes de los materiales. Se presentó un modelo fenomenológico para estudiar estos efectos y se estudió la conductividad de las muestras para distintos espesores de capa de BSTO. Finalmente, las muestras fueron estudiadas química y morfológicamente mediante las técnicas de microscopía electrónica, encontrándose morfología capa por capa, presentando una clara distinción entre capas para compuestos ferromagnéticos y ferroeléctricos, más allá de la interdifusión, defectos y rugosidades localizadas mayoritariamente en las interfases.

En la segunda parte de la tesis se investigaron las propiedades magnéticas y de transporte de las multicapas y se relacionaron con las características estructurales de las mismas. Esto se llevó a cabo utilizando un magnetómetro SQUID y equipos de transporte eléctrico, en ambos casos con la posibilidad de variar temperatura y campo magnético. Para el estudio de las propiedades magnéticas se realizaron barridos de temperatura y en función de campo, y posteriormente se relacionaron con el efecto de las tensiones y desorden deducidos a partir de las propiedades estructurales. Se observó que las propiedades magnéticas dependen en mayor medida de las tensiones biaxiales inducidas por la diferencia entre los parámetros de red de los compuestos y el sustrato que de los defectos estructurales como dislocaciones o vacancias. Análogamente para las propiedades de transporte se realizaron barridos de temperatura y de campo, obteniéndose curvas de resistividad y magnetorresistencia. Se halló que para el transporte de estos sistemas, tanto las tensiones como el desorden estructural, afectan significativamente las propiedades resistivas de los sistemas, de manera consistente con los resultados obtenidos para el análisis de las propiedades magnéticas. De acuerdo a lo esperado, se observa que las tensiones biaxiales son dominantes en las superredes con BSTO y los defectos son dominantes en superredes con BTO. La menor relevancia de los defectos en las propiedades magnéticas respecto a las de transporte se adjudicó a que el primero corresponde a un fenómeno colectivo determinado por efectos volumétricos, mientras que el segundo es mucho más sensible a las interacciones individuales en cada región de las capas magnéticas. Adicionalmente se estudió el efecto de la localización de los portadores de carga según las características de las muestras, encontrándose que en las muestras de espesores magnéticos pequeños y muestras con alta influencia del

desorden, los portadores de carga se encuentran más localizados. A bajas temperaturas la energía para deslocalizar a los portadores de carga disminuía al menos en un orden de magnitud, respecto al régimen de altas temperaturas, debido a que en este rango de temperaturas suelen ocurrir saltos de los portadores de carga entre volúmenes de localización. Finalmente se correlacionaron las características magnetorresistivas con el desorden de los sistemas. Los sistemas altamente desordenados terminaban en comportamientos con altos valores de magnetorresistencia a muy bajas temperaturas. Esto ocurriría porque el sistema no logra ordenarse completamente con la reducción de la energía térmica y mantiene una alta capacidad de ordenamiento bajo la influencia de un campo magnético externo.

El diseño de superredes artificiales basadas en óxidos de manganeso permitió correlacionar las propiedades estructurales, magnéticas y de transporte de manera más controlada. La selección de los compuestos con diferencias características en su parámetro de red permitió la fabricación de muestras con diferentes modos de crecimiento y discriminar la influencia de las tensiones y los defectos estructurales en las propiedades magnéticas y de transporte en los sistemas multicapa. Los resultados obtenidos son interesantes para comprender mejor la física de estos sistemas así como su posible aplicación en el desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos.

Palabras clave: MULTICAPAS, MULTIFERROICOS, CRECIMIENTO COHERENTE, MAGNETORRESISTENCIA COLOSAL, DOBLE INTERCAMBIO, MANGANITAS.

Abstract

In recent years, several phenomena and physical properties of samples based on multiferroic oxides have been studied. However, it is not yet fully understood how structural properties affect the intrinsic physical phenomena of these systems and their potential interest from the point of view of basic science and its possible application in applied technology. In the present work an optimization and study of the quality of the samples of “artificial multiferroic compounds” type, based on manganese oxides and ferroelectric perovskites, is carried out, and then the characteristics of the samples are related with their magnetic and transport properties. This correlation occurs mainly at interphases, where structural characteristics, such as biaxial stresses, disorder, and structural defects affect magnetic and transport properties. For this effect, two multilayer series were designed and fabricated for different ferroelectric spacer (FE), $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ (BSTO) and BaTiO_3 (BTO), choosing the compounds such that their lattice parameters were similar or significantly different from ferromagnetic manganite (FM), $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LBMO), respectively. In this way it was expected to control or modify the growth mode and the structural characteristics of each series of samples. The samples with BSTO showed a coherent growth with a predominance of biaxial stresses in the superlattices. On the other hand, due to the great difference between the lattice parameters of the superlattices with BTO, the biaxial stresses relax through structural defects in the interphases, inducing a predominance of disorder in the physical properties of the samples.

In the first part of the thesis, a series of structural characterization of the samples is presented, which allowed evaluating the quality and properties of the superlattices by varying the thickness of the individual layer. For this, reflectometry (RRX), atomic force microscope topography (AFM), conductive atomic force (CAFM), X-ray diffraction (XRD) and transmission and scanning electron microscopy (SEM and TEM) techniques were used. The non-invasive and non-destructive techniques on the samples (RRX, AFM and DRX) made it possible to study thickness, topographic quality and the crystallographic coherence of the samples. The samples, in general, grow with a high quality and are textured in the crystalline direction imposed by the substrate. However, it was found that BTO-based superlattices systematically contained a greater presence of defects and structural disorder compared to BSTO-based super-

lattices, as a consequence of relaxation mechanisms of the elastic energy accumulated in BTO systems. To study the influence of the oxygenation process on the quality of the superlattices, the conduction through ultra-thin layers of BSTO was studied using CAFM, determining that the dielectric quality of the material is strongly dependent on oxygenation. Oxygen vacancies degrade the insulating characteristics of materials. A phenomenological model was presented to study these effects and the conductivity of the samples was studied for different BSTO layer thicknesses. Finally, the samples were studied chemically and morphologically using electron microscopy techniques, finding layer by layer morphology, presenting a clear distinction between layers for ferromagnetic and ferroelectric compounds, beyond the interdiffusion, defects and roughness located mainly at the interphases.

In the second part of the thesis, the magnetic and transport properties of the multilayers were investigated and related to their structural characteristics. This was carried out using a SQUID magnetometer and electrical transport equipment, in both cases with the possibility of varying temperature and magnetic field. For the study of the magnetic properties, temperature and field scans were carried out and later they were related to the effect of stresses and disorder deduced from the structural properties. It was observed that the magnetic properties depend to a greater extent on the biaxial stresses induced by the difference between the lattice parameters of the compounds and the substrate rather than structural defects such as dislocations or vacancies. Analogously, for the transport properties, temperature and field scans were carried out, obtaining resistivity and magnetoresistance curves. It was found that for the transport of these systems, both stresses and structural disorder significantly affect the resistive properties of the systems, consistent with the results obtained for the analysis of magnetic properties. According to expectations, it is observed that the biaxial stresses are dominant in superlattices with BSTO and defects dominate in superlattices with BTO. The lower relevance of the defects in the magnetic properties with respect to those of transport was attributed to the fact that the first corresponds to a collective phenomenon determined by volumetric effects, while the second is much more sensitive to individual interactions in each region of the magnetic layers. Additionally, the effect of the localization of the charge carriers was studied according to the characteristics of the samples, finding that in the samples with small magnetic thicknesses and samples with high influence of disorder, the charge carriers are more localized. At low temperatures, the energy to delocalize the charge carriers decreased by at least one order of magnitude, with respect to the high temperature regime, due to the fact that, in this temperature range, jumps of the charge carriers usually occur between locating volumes. Finally, the magnetoresistive characteristics were correlated with the disorder of the systems. Highly disordered systems end up in behaviors with high magnetoresistance values at very low temperatures. This would occur because the system fails to

order completely with the reduction of thermal energy and maintains a high ordering capacity under the influence of an external magnetic field.

The design of artificial superlattices based on manganite oxides made it possible to correlate structural, magnetic and transport properties in a more controlled way. The selection of compounds with characteristic differences in their lattice parameter allowed the fabrication of samples with different growth modes and to discriminate the influence of stresses and structural defects on magnetic and transport properties in multilayer systems. The results obtained are interesting to better understand the physics of these systems as well as their possible applications in the development of new technological devices.

Keywords: MULTILAYERS, MULTIFERROICS, COHERENT GROWTH, COLOSSAL MAGNETORESISTANCE, DOUBLE EXCHANGE, MANGANITES.

Capítulo 1

Introducción

*“All matter originates and exists only by virtue of a force...
We must assume behind this force the existence of a conscious
and intelligent Mind. This Mind is the matrix of all matter.”*
— Max Planck, 1944

En el presente Capítulo se plantearán los objetivos generales y específicos de la tesis, y a su vez proporcionará una visión general sobre las nanoestructuras multiferroicas, detallando los fundamentos de los fenómenos descritos en la tesis. Además se detallan las características y propiedades de los distintos materiales involucrados, en particular los compuestos ferromagnéticos y ferroeléctricos para la fabricación de heteroestructuras compuestas y sus potenciales áreas de aplicación.

1.1. Motivación

En las ultimas décadas se ha observado un creciente interés por las heteroestructuras de tipo perovskita, y particularmente en perovskitas basadas en óxidos de manganeso. Este interés se origina en la complejidad de fenómenos de la física básica que presentan propiedades magnetorresistivas con potenciales aplicaciones en la industria. Las manganitas presentan efectos tales como magnetorresistencia colosal [1, 2], túnel [3], anisotrópica [4]; efectos de acoples biaxiales y *lattice mismatch* [5], versatilidad de estados resistivos [6] e hibridación y efectos de interfase, por mencionar algunos. En este contexto, el continuo avance de la ciencia y tecnología ha permitido la fabricación de películas delgadas multicapas y superredes de alta calidad, pudiendo controlar depósitos homogéneos de material a nivel atómico en forma de capas, controlando a su vez las interfases. Esto ha permitido la búsqueda y desarrollo de nuevas funcionalidades en hetero-estructuras de varios compuestos con diferentes propiedades físicas.

Las manganitas son un tipo particular de óxidos de manganeso presentan delicadas

interacciones energéticas, tales como la energías cinética y electrostática de los portadores de carga con la red. Esto permite un fuerte acople entre espín, carga y los grados de libertad de la red, que conducen a notables fenómenos físicos. Muchas de estas interacciones dependen de la composición química, dando oportunidades únicas para estudiar la física de sistemas complejos en donde electrones, espines y fonones se encuentran fuertemente acoplados. Paralelamente se pueden estudiar las interrelaciones entre fenómenos como: las deformaciones estructurales, el transporte macroscópico, y las propiedades magnéticas y ópticas.

Muchos óxidos con estructura de perovskita (como el BaTiO_3) constituyen materiales ferroeléctricos (FE), es decir, presentan una polarización eléctrica espontánea que usualmente se asocia a un quiebre de simetría en la estructura cristalina del compuesto, y por lo tanto, íntimamente relacionado con las transformaciones estructurales que pueda experimentar el material. Un fenómeno propio de estos materiales constituye la piezoelectricidad, que está ligada tanto a las deformaciones que sufre el material como a la polarización eléctrica del mismo, inducida normalmente por campos eléctricos. Esto permite suponer que al juntar propiedades de perovskitas similares, como óxidos ferroeléctricos y óxidos de manganeso mediante un acople mecánico (*mismatch* y tensiones) o compatibilidades químicas (hibridación), se logre obtener propiedades sinérgicas que van más allá de las características individuales de cada compuesto e incluso más extrañas que la mera suma de sus propiedades y que constituyen características intrínsecas sólo de estos sistemas. Este tipo de sistemas suelen ser denominados como “sistemas multiferroicos artificiales”. Hasta la fecha, aún no son totalmente comprendidos ciertos efectos de interfase ni muchos fenómenos dependientes de la química y de los espesores de las muestras. Estos fenómenos abarcan la existencia de gases electrónicos bidimensionales, acoples de propiedades estructurales y el desorden de las propiedades magnéticas y de transporte, etc. Esto es cierto particularmente para superredes de sistemas basados en estos materiales (combinación periódica de manganitas, multiferroicos o compuestos ferroeléctricos¹), que en general han sido poco estudiados. Esta amplia gama de fenómenos, permitió centrar como objetivo de este trabajo al estudio de propiedades estructurales, magnéticas y de transporte para estos sistemas nanoestructurados, utilizando manganitas. En particular se estudiará el efecto de las tensiones biaxiales, inducidas por las diferentes estructuras en el sistema, así como el efecto del desorden estructural en las propiedades físicas de los mismos.

¹Las manganitas corresponden a compuestos de óxidos de manganeso, los multiferroicos son aquellos materiales con más de un orden ferroico a la vez y los materiales ferroeléctricos son aquellos que presentan una polarización eléctrica espontánea.

1.2. Multicapas y superredes

Las multicapas y superredes constituyen una clase única de materiales de estructura alternada compuesta por capas de dos o más materiales diferentes y que pueden llegar a ser tan delgadas como unas pocas celdas unidad (c.u.) [7]. Las multicapas ofrecen resistencia mecánica y térmica, dureza y nuevas propiedades, en muchos casos inesperadas [8]. Si bien ambos términos, multicapa y superred, muchas veces se usan indistintamente en la comunidad científica, está implícito el uso de multicapa para materiales no epitaxiales o que no necesariamente tienen una estructura periódica formando una “red” artificial. El período de repetición en las superredes, es decir, el grosor de dos o más capas adyacentes (en caso de 3 o más compuestos), se pueden seleccionar intencionalmente para obtener las longitudes de interacción características de las propiedades físicas en estudio para producir nuevas propiedades. Por ejemplo, superredes de período corto para modificar la polarización de la luz emitida [9].

El concepto de superred surgió en 1925 con el estudio de patrones de difracción de rayos X en Au/Cu y Pd/Cu llevado a cabo por Johansson [10]. Esto abrió la puerta a multitud de investigaciones y teorías basadas en la transición de redes cristalinas desde un estado desordenado a uno ordenado [11–15]. Las primeras aplicaciones de estructuras de tipo superred se desarrollaron hace más de 50 años como filtros de interferencia óptica y recubrimientos reflectivos [16, 17]. Para finales de 1970 se produjeron avances significativos en la tecnología de fabricación para el desarrollo de multicapas en una amplia variedad de aplicaciones en rayos X: rayos X suaves (de baja energía) y regiones del espectro electromagnético de ultravioleta extremo (EUV, por sus siglas en inglés) [18–20]. Durante el resto de la década del 70, las multicapas se volvieron esenciales en la industria de los semiconductores para fabricar desde chips de computadora hasta discos duros. Actualmente, las propiedades ópticas de multicapas han encontrado aplicaciones en micro-sondas electrónicas, microscopios electrónicos de barrido, láseres de rayos X y haces de partículas en aceleradores, demostrando una gran versatilidad de las mismas, en conjunción con un creciente desarrollo tecnológico [21, 22].

1.3. Fenómenos y características de los compuestos involucrados

Las manganitas son tipos de óxidos de manganeso que tienen estados de valencia mixtos, con estructura de perovskita representada como $L_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (L = catión de tierras raras, A = catión de tierra alcalino) y han sido ampliamente estudiados debido a sus posibles aplicaciones en muchas áreas de investigación y desarrollo (I+D), junto a sus interesantes propiedades físicas. En particular, las manganitas, han generado

un gran atractivo científico debido a sus asombrosas propiedades como la magnetorresistencia colosal (CMR, de sus siglas en inglés) [23], efectos multiferroicos [24] y su alta conductividad iónica y eléctrica mixta [25]. Los óxidos de metales de transición exhiben una amplia gama de exóticas y aun incompletamente-comprendidas propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas. Sus propiedades no pueden ser explicadas simplemente por la teoría de bandas de un electrón, que usualmente sirve para describir bien a la mayoría de los sólidos, demostrando la importancia de las correlaciones electrón-electrón y electrón-red en estos materiales. Estas propiedades los hacen adecuados candidatos para dispositivos electrónicos y aplicaciones industriales en el campo de la energía [26, 27].

Además de esto, variaciones en la estequiometría de los materiales bajo condiciones particulares, tales como el estar en contacto con materiales oxidables o atmósferas reductoras, pueden conducir a cambios en sus parámetros de red (efecto conocido como expansión química o *chemical expansion*). Todo esto se le adiciona a una compleja red de interacciones mecanico-estructural para superredes basadas en manganitas en interacción con otros compuestos vía interfase.

A continuación se describen brevemente algunos de los principales fenómenos que pueden exhibir hetero-estructuras de este tipo de compuestos.

1.3.1. Magnetorresistencia colosal

Como ya se mencionó, muchas de las actuales investigaciones en manganitas se originan a partir del fenómeno de magnetorresistencia colosal (CMR) [26, 28]. La magnetorresistencia (MR) corresponde a un cambio resistivo inducido por un campo magnético externo, y es observado en la mayoría de los metales y semiconductores.

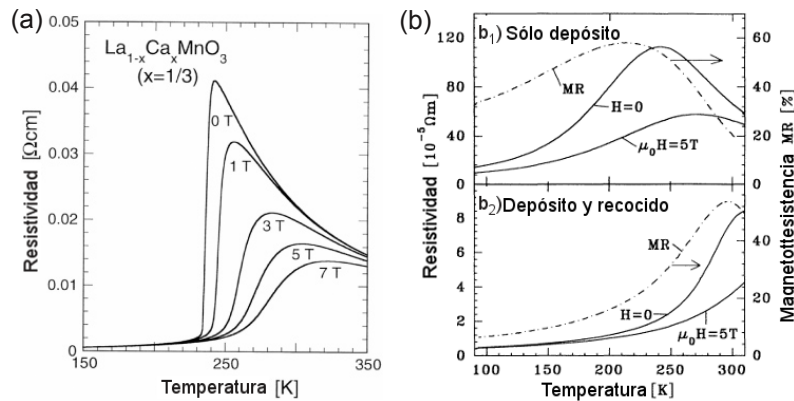


Figura 1.1: (a) Mediciones de resistividad en función de la temperatura en sistema $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ para diversos valores de campo aplicado, adaptada de Y. Tokura *et al.* (2006) y (b) Curvas de resistividad y magnetorresistencia en temperatura para muestras con (b₁) y sin (b₂) recocer, adaptada de Von Helmut *et al.* (1993).

En 1993 se observó que algunos óxidos de metales de transición 3-d, perovskitas de

valencia mixta, poseen una gran magnetorresistencia a temperatura ambiente asociada con una transición de fase paramagnético-ferromagnética [26, 29, 30]. Este drástico cambio de resistividad no se podía comparar con ninguna otra clase de magnetorresistencia en sistemas metálicos, motivo por el cual se le atribuyó un nuevo nombre, resaltando el gran cambio resistivo: *Colossal Magnetoresistance* (CMR). En las manganitas del tipo $L_{1-x}A_xMnO_3$, con concentraciones de dopante entre $0.2 < x < 0.5$, se han observado efectos de CMR [26] que ocurren como resultado de un abrupto cambio resistivo cuando se varía el campo magnético, principalmente para $T \sim T_C$.

En la Figura 1.1 se puede observar curvas de resistividad (a) y (b), así como también se observan curvas de magnetorresistencia (línea segmentada, (b)) en función de la temperatura, mostrando unos picos de resistividad en los cuales ocurre una transición del estado metálico, a bajas temperaturas, al estado aislante para altas temperaturas. Esta misma transición, desde un estado metálico a uno aislante, es la responsable de la enorme variación resistiva inducida por el campo magnético (magnetorresistencia) que se presenta en este tipo de materiales. Usualmente la CMR se limita a la región próxima a la temperatura de orden magnético (T_C), necesitando altos campos para lograr los elevados valores esperados de la CMR, ésta constituye lo que se conoce como magnetorresistencia intrínseca ².

El estudio de las manganitas y CMR permitió una mayor comprensión de algunos conceptos físicos tales como el polarón de Jahn-Teller y la teoría del doble-intercambio [31, 32], dando origen a una gran cantidad de nuevos fenómenos físicos, así como también aplicaciones en donde las manganitas se tienen en cuenta como potenciales materiales para desarrollos en el área de la ingeniería [27, 33, 34], por ejemplo las celdas de combustible de óxido sólido (*SOFCS*, del inglés) [34].

1.3.2. Multiferroicidad

Los multiferroicos (MF) corresponden a los materiales capaces de combinar dos o más órdenes ferroicos simultáneamente en la misma fase. Los ferroicos primarios establecidos son: ferromagnetos (materiales con una magnetización espontánea y que se pueden controlar con campo magnético), ferroeléctricos (materiales con una polarización eléctrica espontánea y se pueden controlar por campo eléctrico aplicado) y ferroelásticos (materiales con una deformación espontánea y que pueden controlarse por medio de una tensión aplicada). Estos materiales, combinados han demostrado interesantes propiedades [35, 36], encontrando aplicaciones en: actuadores, sensores magnéticos, filtros de spín, dispositivos piezoeléctricos y piezomagnéticos, entre otros. Los materiales que combinan ferroeléctricos (FE) con ferromagnetos (FM) en un único

²La magnetorresistencia puede ser una propiedad intrínseca o extrínseca. La magnetorresistencia intrínseca es máxima cerca de la transición ferro-paramagnética y aparece como consecuencia de interacciones “intrínsecas” del material.

compuesto son mucho menos comunes que los materiales MF que combinan ordenes ferroicos con la ferroelasticidad (ferroeléctrico-ferroelástico o ferromagneto-ferroelástico). A pesar de ésto, utilizar estos sistemas en los dispositivos abre la posibilidad de nuevas funcionalidades, tales como inducir o modificar el estado magnético de dispositivos únicamente mediante campos eléctricos (con dispositivos resultantes más pequeños y con menor consumo energético), incrementar los posibles estados resistivos del mismo, etc. Entre las muchas nuevas direcciones que la investigación de estos sistemas pueden tomar, están la descripción de ordenamientos multiferroicos en términos de multipolos magneto-eléctricos, tales como el momento toroidal [37] y la adición de un cuarto eje³ que expanda el “triángulo multiferroico” a un tetraedro de base cuadrada (ver Figura 1.2) [38]. Y por último, la exploración del alcance multiferroico aplicado a la superconductividad también se vuelve un fenómeno intrigante como línea de investigación [39, 40].

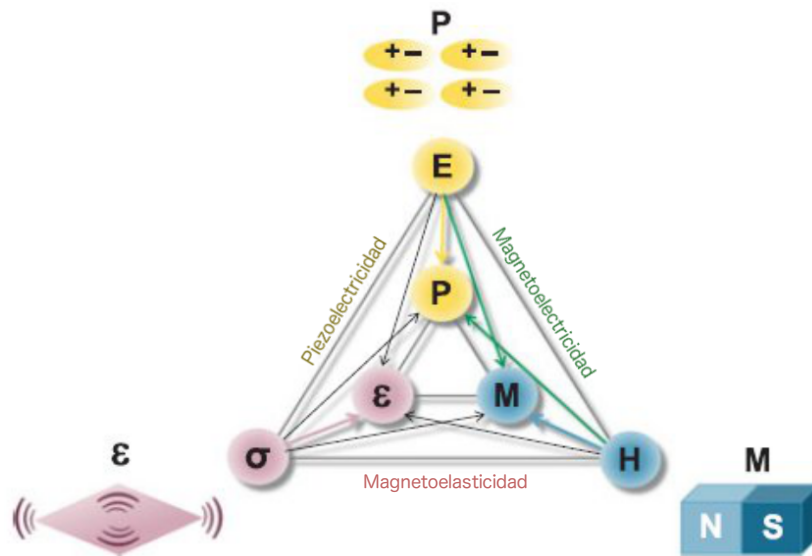


Figura 1.2: Concepción teórica de un multiferroico, compuesto por los tres órdenes ferroicos tradicionales: ferromagnetismo, ferroelectricidad y ferroelasticidad [36]. Estos órdenes ferroicos primarios vienen representados por la Magnetización (M), la polarización (P) y la deformación (ε) y sus campos conjugados magnético (H), eléctrico (E) y de tensiones (σ) y los acoplos entre éstos.

En las nanoestructuras magnéticas, los materiales multiferroicos [41–44] también son temas de intenso debate y estudio en la física del estado sólido. Adicionalmente, las superredes han brindado una nueva área de estudio con implicancias tanto en aplicaciones de materiales nanoestructurados como para la física de los mismos, ya sea que se usen para incrementar la resistencia mecánica de sistemas [45] al utilizar nano-capas alternadas de materiales con alta y bajas constantes elásticas, hasta el conjugar semiconductores [46] con diferentes *band gap* que afectan las condiciones del flujo de carga.

³Mediante el potencial químico, μ , dirigido por iones móviles y defectos en estos materiales. Esto podría generar interrelaciones ferroicas como la electroquímica, acoplos redox, y expansión química

Particularmente el estudio de efectos magneto-eléctricos (ME) inducido por tensiones en películas delgadas y multicapas de sistemas multiferroicos se posicionan como un tema de alta relevancia en artículos y revistas científicas [35]. El renovado interés por estos materiales se debe principalmente al descubrimiento de nuevos compuestos [47, 48] con características ferroicas y por la versatilidad en potenciales aplicaciones actuales, que ya no se ven frustrados por la dificultad de su fabricación y síntesis. De hecho, desde finales de 1990 varios candidatos multiferroicos con altas temperaturas de transición fueron descubiertos debido al progreso significativo en síntesis y caracterización. Inicialmente se pensaba que los comportamientos magnéticos y eléctricos observados en los mismos materiales se debían a dos fenómenos distintos, sin embargo, ya desde las ecuaciones propuestas por Maxwell [49], que gobiernan la dinámica de campos eléctrico-magnéticos y cargas eléctricas, demostraron que las interacciones magnéticas y el movimiento de cargas eléctricas están intrínsecamente relacionadas entre sí.

En el ámbito de la producción de este tipo de dispositivos, se ha vuelto fundamental optimizar la fabricación de los mismos y el estudio de nuevos compuestos, así como la influencia del confinamiento o la reducción de las dimensiones de estos materiales para la industria moderna. Los dispositivos en base a estos compuestos son escasos y es difícil de que mantengan sus propiedades multiferroicas al pasar del *bulk* (material masivo) a la nanoescala. Más allá de las dimensiones, el problema de compatibilidad radica en que la química de los iones que tienden a ser magnéticos en los sólidos es diferente de aquellos que tienden a formar dipolos eléctricos [50], en donde el ferromagnetismo necesita metales de transición con electrones 3d desapareados y orbitales 3d parcialmente llenos, mientras que la polarización ferroeléctrica necesita metales de transición con orbitales 3d vacíos. Incluso para aquellos compuestos que logran la convivencia de ambas condiciones, muchos de éstos poseen un acoplamiento débil. En este sentido, el desarrollo de multiferroicos artificiales, mediante la utilización de superredes con ambos órdenes ferroicos individuales, representa una línea interesante para ser investigada, particularmente todas las interacciones y la física básica que hay detrás al combinar compuestos ferromagnéticos (FM) y ferroeléctricos (FE).

1.4. Objetivos

Claramente la relevancia del estudio de estos sistemas se basa no sólo en la comprensión de nuevos fenómenos de la física básica, sino también en las diferentes posibilidades de utilización de estos fenómenos para la funcionalización de nuevos sistemas, así como para el desarrollo de nuevas aplicaciones tecnológicas.

Teniendo esto en consideración, la tesis se desarrolló en base a dos objetivos principales. El primer objetivo consiste en la fabricación de películas delgadas de alta calidad así como la fabricación de multiferroicos compuestos (capas diferentes de compuestos

FM y FE depositadas de forma periódica), lo cual permite comprender la influencia de diferentes parámetros del depósito en la calidad de las muestras. El segundo objetivo consiste en estudiar las propiedades físicas de las superredes en base a óxidos de manganitas en presencia de espaciadores no-magnéticos de los mismos sistemas tipo perovskitas (por compatibilidad estructural). Dentro del primer y segundo objetivos se abarcó levemente el estudio de efectos de oxigenación (vacancias de oxígeno) en uno de los sistemas ferroeléctricos. El último objetivo contiene un aspecto fundamental, el cual consiste particularmente en el estudio de los efectos de las tensiones biaxiales inducidas (*strain-induced*) y el desorden estructural en las propiedades magnéticas y de transporte para sistemas multiferroicos artificiales (AMF).

Para llevar esto a cabo, se utilizaron una amplia variedad de técnicas de caracterización y análisis. Se hicieron caracterizaciones estructurales mediante rayos X, brindando información sobre la red cristalina; se utilizó microscopia electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM, respectivamente) que brindaron imágenes detalladas de la estructura microscópica entre capas e interfases, y se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) que entregó información topológica de la superficie de la muestras. A su vez, se realizó una caracterización de las propiedades eléctricas utilizando un microscopio de fuerza atómica conductor (CAFM), caracterización magnética mediante un equipo *Superconductive QUantum Interference Device* (SQUID), y se realizó también una caracterización de propiedades de transporte eléctrico de estos sistemas mediante equipos crióstatos de bajos y altos campos⁴.

⁴Equipos de transporte eléctrico con electroimán o imán superconductor.

Capítulo 2

Marco Teórico

“Live as if you were to die tomorrow. Learn as if you were to live forever”

— anonymous

Para cumplir con los objetivos planteados fue necesario familiarizarse con las diferentes temáticas y las técnicas de caracterización relacionadas con los mismos. En este Capítulo se hace una breve descripción teórica de los conceptos relevantes para el análisis de los resultados obtenidos. Se presentan algunos conceptos fundamentales del magnetismo, anisotropías magnéticas, estructuras cristalinas, y los modelos físicos involucrados que rigen estos sistemas (como el doble-intercambio). En el Capítulo siguiente se detallarán las técnicas experimentales utilizadas durante este trabajo.

Este Capítulo no pretende y está lejos de ser un libro de texto sobre fundamentos del magnetismo. Sólo pretende introducir brevemente estos conceptos indicando al mismo tiempo referencias adecuadas, en caso de ser necesario, para que el lector pueda profundizar en alguna temática.

2.1. Breves conceptos y principios del magnetismo

En la presente Sección se resumen algunos de los conceptos fundamentales en el magnetismo. Se introducen los conceptos de momento magnético y magnetismo colectivo.

2.1.1. Magnetización y momento magnético

El momento magnético, μ , puede ser explicado en términos de un ciclo (*loop*) de corriente. Si asumimos una corriente “ I ” alrededor de un *loop* infinitamente pequeño que exhibe un área $d\mathbf{A}$, tenemos [51]:

$$d\boldsymbol{\mu} = I d\mathbf{A} \quad (2.1)$$

En donde la dirección del vector de área es dada por la regla de la mano derecha para movimientos y direcciones rotacionales, siendo el dedo pulgar la dirección en que se transmite la corriente, y los demás dedos de la mano la dirección del vector de área. Integrando se obtiene para un *loop* de tamaño finito,

$$\boldsymbol{\mu} = I \int d\mathbf{A} \quad (2.2)$$

El momento magnético está asociado con el momento angular orbital (\mathbf{L}) del electrón puesto que el ciclo de corriente es el resultado del movimiento de cargas eléctricas. La relación entre el momento magnético y el momento angular está dada a través de la razón giromagnética (γ):

$$\boldsymbol{\mu}_J = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = -(\gamma_L \mathbf{L} + \gamma_S \mathbf{S}) = -\mu_B (g_L \mathbf{L} + g_S \mathbf{S}) \quad , \quad (2.3)$$

en donde \mathbf{J} es el momento angular total, \mathbf{S} el momento angular del espín, μ_B el magnetón de Bohr¹ y $g_{L,S}$ es el “*g-factor*” de la órbita y el espín respectivamente ($g_L=1$ y $g_S \approx 2$). A su vez la energía del momento magnético, está dada por:

$$E = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 \mu H \cos \theta \quad , \quad (2.4)$$

siendo θ el ángulo entre el momento magnético y el campo. A esta energía se le conoce también como la Energía Zeeman [52], y suele expresarse en términos de la densidad de energía:

$$E = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \quad , \quad (2.5)$$

donde la magnetización se define como el momento magnético total por unidad de volumen, $\mathbf{M} = \mu \mathbf{N}/V$, con N el número de momentos magnéticos y V el volumen involucrado. Se puede considerar como un vector de campo que varía lentamente al promediar sobre varios momentos magnéticos atómicos².

2.1.2. Magnetismo colectivo

Un material magnético, de susceptibilidad (χ), puede presentar en líneas generales tres distintas condiciones: diamagnetismo, paramagnetismo y magnetismo colectivo. El diamagnetismo es un efecto puramente inductivo, en donde un campo externo, \mathbf{H} , indu-

¹El valor corresponde a $\mu_B \approx 9.27 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$.

²Una concepción más amplia sobre el tema, introduciendo conceptos de inducción y susceptibilidad magnética, se puede encontrar en la referencia [51]

ce dipolos magnéticos con una orientación anti-paralela con respecto al mismo campo externo, dando como resultado una susceptibilidad negativa, $\chi^{diam} < 0$. En el caso de los materiales paramagnéticos ocurrirá una susceptibilidad positiva, $\chi^{para} > 0$, y su naturaleza paramagnética es debida a una interacción magnética dipolar permanente que se orienta con la dirección de un campo magnético externo (puede verse alterada por fluctuaciones térmicas), ya sea que los momentos magnéticos sean de naturaleza localizada o iterante³. Finalmente existe un tipo de magnetismo de acoplamiento colectivo, en donde la susceptibilidad exhibe un comportamiento más complejo. En este comportamiento se incluyen dependencias con campo y temperatura, además de la historia magnética y térmica del material. El magnetismo colectivo es resultado de las interacciones de intercambio entre momentos dipolares permanentes. Se caracterizan por presentar una temperatura crítica, T^* (temperatura Curie o temperatura de Neel), por debajo de la cual presentan una magnetización espontánea, es decir, $\mathbf{M}(H = 0) \neq 0$. Los momentos magnéticos pueden ser nuevamente localizados o iterantes, y particularmente se puede dividir el magnetismo colectivo en tres subclases: Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo y Ferrimagnetismo.

En los materiales ferromagnéticos se produce un ordenamiento de los momentos magnéticos, manteniendo la misma dirección y sentido. Bajo la temperatura de orden, temperatura de Curie (T_C), se produce ferromagnetismo espontáneo, en donde los momentos magnéticos pueden exhibir una orientación preferencial (para $T < T_C$) dispuestos en dominios magnéticos o también podrían alcanzar una alineación espontánea paralela (monodominio). La existencia de una magnetización espontánea sugiere que los espines electrónicos y magnéticos (momentos magnéticos) presentan un comportamiento colectivo coherente [53]. Para materiales ferromagnéticos, y por sobre la temperatura de transición magnética (T_C), la susceptibilidad sigue la forma de la ley de Curie-Weiss⁴:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad , \quad (2.6)$$

en donde C y T_C son la constante y temperatura de Curie, respectivamente, y T es la temperatura en Kelvin.

2.2. Anisotropías magnéticas

A la preferencia direccional en configuraciones magnéticas se les conoce como anisotropías magnéticas. Los materiales magnéticamente isotrópicos no poseen una dirección preferencial para su vector de momento magnético, sin un campo externo aplicado. Por

³Los momentos localizados son causados por electrones de capas internas parcialmente llenas, mientras que los momentos iterantes son causados por electrones cuasi-libres.

⁴Fase paramagnética del material.

el contrario, un ferromagneto será magnéticamente anisotrópico cuando existan ejes fáciles o direcciones energéticamente favorables para la magnetización espontánea (en donde se alinean los momentos magnéticos). En este sentido, la anisotropía magnética se vuelve un pre-requisito para materiales ferromagnéticos duros, puesto que una débil o inexistente anisotropía decrecería la histéresis magnética a valores muy pequeños (o nulos) [54]. Usualmente esta tendencia de que la magnetización permanezca a lo largo de un eje fácil es representado por un término de densidad de energía [52]:

$$E_a = K_u \sin^2 \theta, \quad (2.7)$$

donde θ es el ángulo entre \mathbf{M} y el eje de anisotropía, y K_u es la constante de anisotropía. K_u tiene unidades de $[\text{Jm}^{-3}]$ y adquiere valores que van desde 1 kJm^{-3} hasta más de 20 MJm^{-3} y corresponden a mecanismos con interacciones energéticas mucho más débiles que los producidos en interacciones de orden magnético (sistema isotrópico tipo Heisenberg). La anisotropía depende de la temperatura, tendiendo a cero por sobre la temperatura de orden magnético (T_C), sin campo aplicado. Existen varios tipos de anisotropías, entre las cuales destacan: la anisotropía cristalina (también llamada magneto-cristalina) en donde la magnetización es orientada a lo largo de ejes cristalinos específicos, la anisotropía de forma en la cual la magnetización es afectada por la forma macroscópica del material, la anisotropía por tensiones o de *stress* que produce deformaciones espontáneas debido a la magnetización, la anisotropía magneto-inducida en donde se logran direcciones de magnetización específicas al templar la muestra con campo aplicado, la anisotropía de intercambio o *exchange bias* que es resultado de la interacción de interfase entre material ferro y antiferromagnético y la anisotropía superficial-interfasial en donde se exhiben propiedades magnéticas distintas a las del material masivo debido al ambiente asimétrico de las superficies e interfases. De éstas, solo la anisotropía cristalina es intrínseca del material, y el resto son extrínsecas o inducidas.

Se explayará en la anisotropía de superficie e interfase por ser la de efectos más concernientes a las muestras multicapas, y por tanto, relevantes a la temática de este trabajo.

2.2.1. Anisotropía de superficie-interfase

Cuando se rompe la simetría de superficie, es decir, cuando los átomos superficiales y los átomos del interior del material “ven” un entorno diferente, la energía anisotrópica puede contener términos adicionales que no se observan en el caso tridimensional (*bulk*) [55]. En materiales en donde las interacciones de superficie e interfase se hacen importantes, como en el caso de *films*, bicapas y multicapas; pueden aparecer muchas anisotropías (magnetocristalina, de forma, de tensiones, etc.) en el material estudiado

y que variarán de acuerdo a sus confinamientos de superficie/interfase para un monocristal (las diferentes orientaciones cristalográficas en muestras policristalinas anulan efectivamente la anisotropía).

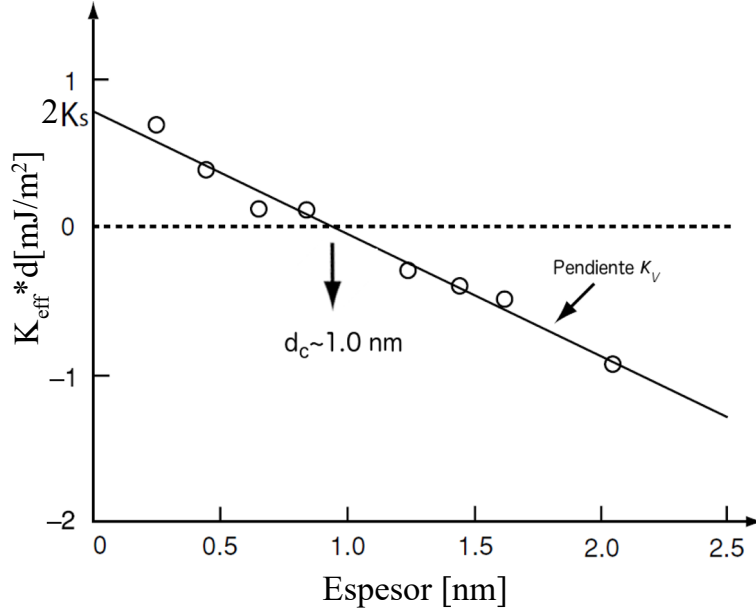


Figura 2.1: Curva $K_{eff} \cdot d$ en función del espesor de la muestra⁵ para multicapas de Co/Pd. Para espesores inferiores a d_c domina K_s con eje uniaxial perpendicular al plano, y para espesores mayores a d_c domina K_v con plano fácil. Imagen adaptada de [52].

El sistema debe ser tratado discretamente y se puede establecer que la anisotropía total o efectiva del sistema comprende la suma de términos escalables con el volumen y área superficial [51, 52]:

$$K_{eff} = K_v + 2\frac{K_s}{d}, \quad (2.8)$$

donde K_v y K_s son la constante de anisotropía dependiente del volumen y de superficie, respectivamente. El segundo término muestra una dependencia inversa entre el espesor (d) y la anisotropía de superficie (aparece un factor dos por su cara superior e inferior) del sistema. La densidad de energía de superficie tendrá la misma forma que la Ecuación (2.7), $E_a = K_{eff} \sin^2 \theta$, con valores alrededor de $K_{eff} = 4,5 \text{ MJm}^{-3}$.

Existe un espesor crítico en el cual domina la anisotropía de superficie sobre la de volumen o viceversa, y la anisotropía efectiva (K_{eff}) es nula. Este espesor crítico es dado por $d_c = -2K_s/K_v$ ($\sim 1 \text{ nm}$), y que determinará un eje de fácil magnetización perpendicular ($d < d_c$) o en el plano ($d > d_c$). Debido a la anisotropía de forma, la constante de anisotropía de volumen, K_v , es de valor negativo y quedaría representada por una pendiente negativa en la gráfica $d \cdot K_{eff}$ vs d . Otros fenómenos más “exóticos”, como la rotación de la dirección de eje fácil, pueden también ser producto de la anisotropía superficial [56].

2.3. Estructuras cristalinas involucradas

2.3.1. Manganitas

Se les conoce como manganitas a los compuestos en base a óxidos de manganeso con estructura tipo perovskita de la forma $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$, donde típicamente A es una tierra rara trivalente (La, Pr, Y) o Bi^{3+} , mientras que B representa un alcalino divalente (Sr, Ca, Ba) o Pb^{2+} . En general, A y B también pueden ser compuestos de dos cationes distintos, como por ejemplo $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. El oxígeno tiene una capa externa completa (2p) encontrándose en estado de oxidación O^{2-} mientras que el manganeso (Mn) presenta dos estados de oxidación, Mn^{4+} y Mn^{3+} , es decir, que tendremos un compuesto de valencia mixta: $A_{1-x}^{3+}B_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ (exceptuando los valores extremos $x = 0$ ó $x = 1$). De forma que el dopaje del átomo B es equivalente a cambiar la valencia de los iones Mn de +3 a +4. Para que se mantenga la neutralidad de la carga, la razón $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ debe ser igual a A^{3+}/B^{2+} .

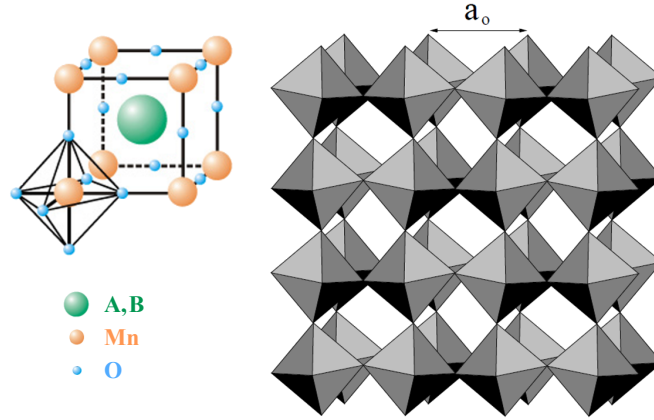


Figura 2.2: Red cristalina de un compuesto con estructura tipo perovskita, de la forma $A_{1-x}B_x\text{MnO}_3$, siendo B_x la concentración del átomo dopante que se sitúa en el átomo central de la celda unidad y a_0 el parámetro de red. Imagen modificada de [57].

Los iones de manganeso tienen la capa d incompleta ($3d^54s^2$) y dado que, de acuerdo a las reglas de Hund, para minimizar la energía en la capa externa d todos los electrones desapareados deben tener sus espines paralelos entre sí, sólo los cinco niveles d correspondientes a los espines mayoritarios son accesibles. En el entorno de red de simetría cúbica, los orbitales $3d$ (que son cinco veces degenerados para un átomo aislado o ion), son divididos en multipletes una vez que se combinan con los oxígenos que lo rodean [58]. Habrá tres niveles de baja energía para d_{xy}, d_{yz} y d_{zx} , conocidos como t_{2g} . Mientras que habrá un estado doblete, de dos niveles de alta energía, $d_{x^2-y^2}$ y $d_{3z^2-r^2}$, que se les conoce como e_g . Los niveles de espín minoritarios (antiparalelos) son muy altos en energía, lo que implica que sólo los espines mayoritarios podrán conducir, por lo cual los portadores de carga están totalmente polarizados. Por este motivo a estos materiales se les conoce como *half-metals* o “semi-metales” [59].

Las manganitas poseen estructuras perovskitas⁶ que vienen representadas tridimensionalmente por la Figura 2.2. Esta estructura consiste en una red de octaedros de oxígeno (O) con iones de manganeso (Mn) en su centro. Los cationes A/B se sitúan en medio del octaedro de oxígeno. Las perovskitas se representan como estructuras cúbicas (observar fig. 2.2), pero en realidad la mayoría constituyen estructuras distorsionadas de la cúbica. Esto se debe a varios factores: un posible origen de la distorsión de red puede venir dado por una deformación del octaedro MnO_6 que surge de la distorsión Jahn-Teller⁷ [62]. Otro posible origen de la distorsión se puede hallar en el desajuste del tamaño iónico de los cationes A y B que producen una inclinación y giro del octaedro de oxígeno [63–65], MnO_6 , que cambian el patrón de conexión de los octaedros en la perovskita, formando redes con estructuras romboédricas y ortorómbicas. Esta distorsión puede ser estimada por Γ , el *factor de tolerancia*:

$$\Gamma = \frac{r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}(r_{\text{A/B}} + r_{\text{O}})}, \quad (2.9)$$

donde r representa el tamaño promedio A/B (ponderado) de los distintos iones del sistema. Para un sistema cúbico $\Gamma = 1$ y decrecerá mientras la diferencia en tamaño de A y B se incremente.

Ahora bien, para $x = 0$ sólo habrá iones Mn^{3+} en el sistema, implicando que la banda de conducción esté llena y el sistema corresponderá a un aislante. De manera que el estado fundamental (o estado basal) a bajas temperaturas es antiferromagneto, particularmente un antiferromagneto tipo A⁸. Para $x = 1$ sólo Mn^{4+} es posible y la banda de conducción está vacía, y en este caso se tiene un antiferromagneto tipo G.

2.3.2. Cerámicas ferroeléctricas de estructura perovskita

El titanato de bario, BaTiO_3 (BTO), fue seleccionado debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas que son resultados de su estructura cristalográfica. Al igual que los óxidos de manganitas, la estructura cristalográfica del BTO y BSTO es de tipo perovskita.

Cada ion de bario se encuentra rodeado por doce iones de oxígeno, formando una red cúbica centrada en las caras (fcc). Los átomos de titanio residen en la posición intersticial del octaedro, rodeado por seis iones de oxígeno. Dado que los iones de Ba

⁶Estructuras equivalentes al compuesto CaTiO_3 .

⁷Mecanismo de ruptura espontánea de simetría en donde cualquier sistema molecular no lineal en un estado electrónico degenerado será inestable y se someterá a distorsiones para formar un sistema de menor simetría y menor energía, así removiendo su degeneración [60, 61].

⁸El orden antiferromagnético puede ser de tres tipos: tipo A, tipo C y tipo G. En el primero, el acople intra-planar es FM mientras que el acople inter-planar es AFM; por el contrario en el tipo C el acople intra-planar es AFM y el inter-planar FM; lo que deja finalmente al tipo G que posee tanto acople inter como intra-planar de forma AFM[66, 67].

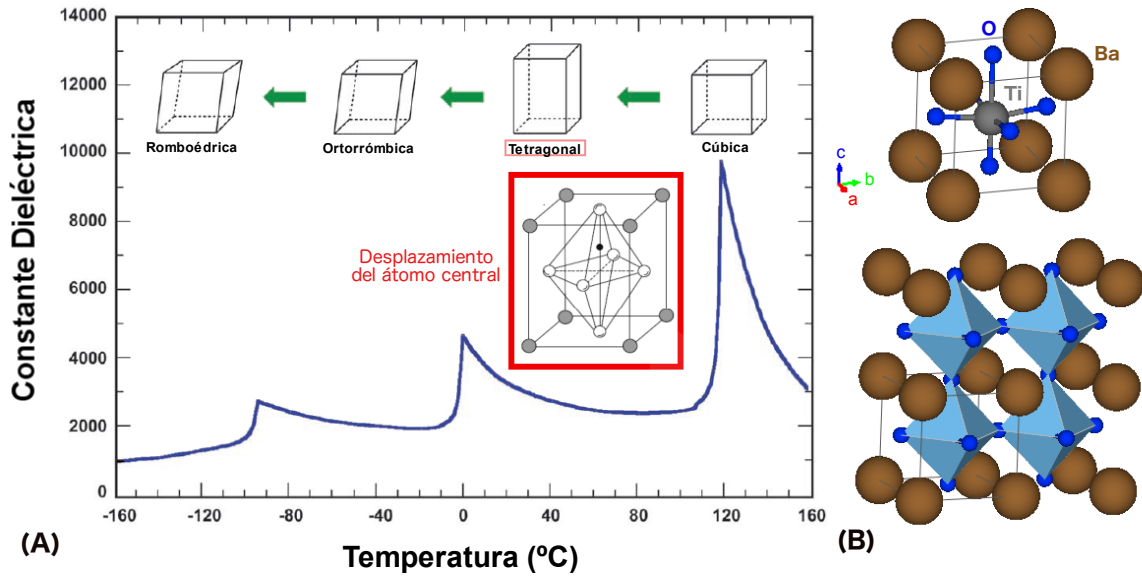


Figura 2.3: (A) Constante dieléctrica en función de la temperatura para BaTiO_3 , mostrando los respectivos cambios de fase en cada pico de la curva. En el *inset* se logra apreciar su estructura tetragonal con su respectivo desplazamiento del átomo central de Ti (lo que permite orden FE). (B) Representación de la estructura perovskita junto con su visualización periódica en la red y la estructura poliédrica con seis oxígenos.

son grandes, la posición intersticial en BaTiO_3 es grande en comparación al tamaño de los iones de titanio, de manera que los iones Ti se vuelven muy inestables en la posición octaédrica. Habrá posiciones de mínimos de energía fuera del centro del octaedro en dirección a cada uno de los iones de oxígeno de su alrededor. Como cada ion de Ti tiene carga $+4$, el grado de polarización es muy alto, y cuando un campo eléctrico es aplicado, los iones de Ti pueden cambiar desde posiciones aleatorias a alineadas [68].

El titanato de bario tiene cuatro fases cristalinas: cúbica, tetragonal ortorrómbica y romboédrica; que vienen determinadas por el rango de temperatura⁹. Sobre los ~ 393 K (120°C) el BTO es cúbico con polarización espontánea aleatoria, con el titanio yaciendo en el centro del octaedro de oxígeno. Por debajo de los 393 K (temperatura de Curie) ocurre una transformación en donde el BTO pasa de cúbica a tetragonal (grupo $p4mm$) presentando propiedades ferroeléctricas¹⁰. Por debajo de 278 K (5°C) es ortorrómbica y por debajo de 183 K (-90°C) será romboédrica.

Las propiedades dieléctricas del BTO dependen de la temperatura y tamaño de grano. Se ha reportado que para granos pequeños ($<1\ \mu\text{m}$) el material exhibe una constante dieléctrica, $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, entre 3500-6000 [69], debido a que las tensiones internas son mayores que para granos grandes, lo cual conlleva a una alta permitividad a temperatura ambiente.

El compuesto $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BSTO), al igual que el BTO tiene estructura tipo

⁹Puede tener una estructura cristalina metaestable hexagonal que requiere ciertas condiciones particulares para que se exprese.

¹⁰Todas las fases cristalinas son ferroeléctricas excepto la cúbica.

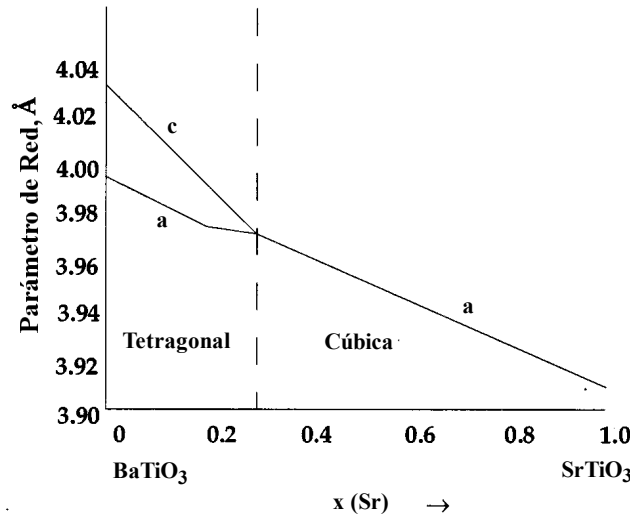


Figura 2.4: Parámetro de red en función del dopante de Sr (x), demostrando una transición desde fase tetragonal a cúbica para temperatura ambiente. Imagen modificada de [70].

perovskita, ABX_3 . Como la estructura cristalina del $SrTiO_3$ es cúbica y dado que los iones de Sr tienen menor radio que los de Ba, el BSTO se estabiliza hacia una estructura cúbica ($pm\bar{3}m$) con el incremento de X , dopante de Sr. El compuesto utilizado en el trabajo doctoral se corresponde con una estructura cúbica, con un dopaje $X = 0.75$.

Para BSTO ($X = 0$ a 1) la constante dieléctrica se incrementa continuamente con la temperatura hasta alcanzar el valor de transición y luego decrece. Así mismo la temperatura de Curie decrece mientras se incrementa la concentración de dopante de Sr, X . El $SrTiO_3$ puro no presenta una transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica debido a su paraelectricidad, manteniéndose paraeléctrico incluso a 0.3 K. Sin embargo, la polarización ferroeléctrica puede ocurrir fácilmente si el balance de fuerzas es roto por perturbaciones de la estructura de red, tales como dopaje, tensiones y sustitución isotópica de oxígeno [71]. En el comportamiento ferroeléctrico se requieren concentraciones de X mayores a 0.4 para obtener temperaturas de transición cercanas pero por debajo de temperatura ambiente [72]. Particularmente para $X = 0.75$ se ha reportado densidades de 4.91 g/cm³ y temperatura de Curie de 143 K (−130 °C) [73].

2.4. Teoría del doble-intercambio y otros modelos de intercambio

Las interacciones de intercambio constituyen efectos cuánticos que ocurren en iones de la misma naturaleza en donde existe una función de onda sujeta a simetría de intercambio, ya sea simétrica como antisimétricamente [74].

Se pueden hallar diversos tipos de intercambio [5]: Intercambio directo, intercambio indirecto intrínseco, super-intercambio y doble-intercambio. El intercambio directo

ocurre entre orbitales d de pares de átomos adyacentes, que generalizando el hamiltoniano de Heisenberg se obtiene $H = -\sum_{ij} J \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, con J la constante de intercambio y $S_{i,j}$ los momentos localizados de los iones magnéticos. Para manganitas, con grandes separaciones entre iones de manganeso, la interacción de intercambio directo no es un efecto dominante. El intercambio indirecto intrínseco por su parte es un efecto que trata de alinear ferromagnéticamente a los espines de los orbitales d , que se hallarán fuertemente acoplados al de los electrones iterantes, su hamiltoniano viene dado por $H = -\sum_{ij} J \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_j$, en donde σ_j corresponde al espín electrónico. Finalmente las interacciones de super-intercambio y doble-intercambio se explican más abajo (subsecciones) debido a que éstos compiten entre sí por ser el fenómeno dominante en las propiedades magnéticas de las muestras[75].

2.4.1. Super-intercambio

Es un fuerte acople entre cationes vecinos mediados por un anión no-magnético, diferenciándose del acople directo que no precisa del anión intermediario para su acople. Este fenómeno es un tipo de interacción magnética indirecta de corto alcance, que tiene lugar cuando los dos cationes de espines desapareados son ligados por un anión sin espines desapareados. Este acople usualmente es antiferromagnético, aunque en realidad puede estar acoplado tanto ferro como antiferromagnéticamente y será determinado por las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) [76–80]. Estas reglas predicen una estructura fuertemente antiferromagnética, y situaciones de ferromagnetismo débil.

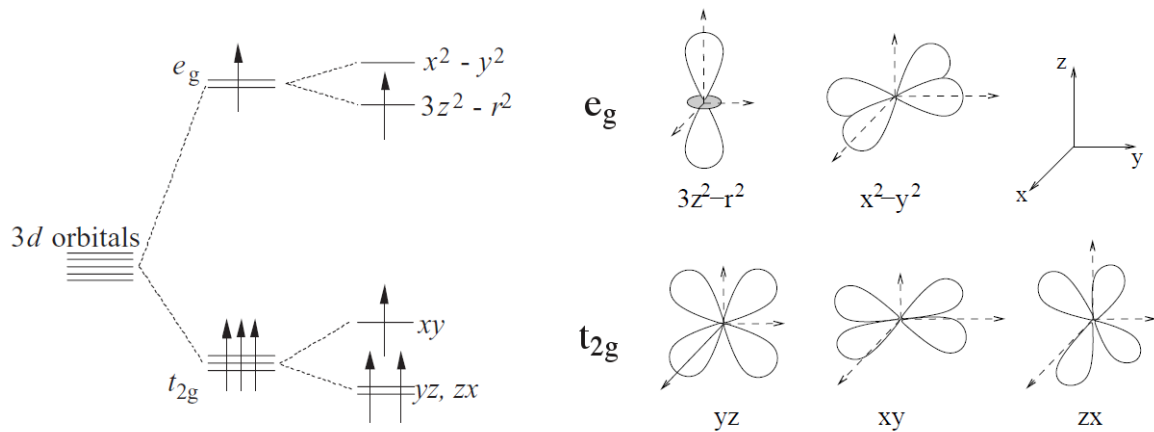


Figura 2.5: A la izquierda se aprecia un esquema de la separación debida al campo cristalino de los niveles 3d cinco veces degenerados en los niveles e_g y t_{2g} . La distorsión de Jahn-Teller actúa sobre los Mn^{3+} aumentando la separación orbital (e_g dos veces y t_{2g} tres veces degenerados). A la derecha se muestra una representación tridimensional (3D) de los orbitales. Adaptación de [81].

A continuación se resumen las reglas GKA que se basan en las relaciones de simetría y de ocupación electrónica de los orbitales atómicos de solapados:

- (i) Cuando los dos iones tienen lóbulos orbitales que apuntan entre sí para tener un solapamiento razonable, el intercambio será antiferromagnético. Hay varios subcasos:
- a) Cuando los lóbulos son orbitales del tipo $d_{3z^2-r^2}$, en el caso de octaedros y particularmente en posiciones de 180° en donde estos lóbulos apuntan directamente hacia el ligando y entre sí, se obtienen interacciones de super-intercambio muy grandes.
 - b) Cuando los orbitales $d_{x^2-y^2}$ se encuentran en posición de 180° entre sí, pueden interactuar vía los orbitales p_π en el ligando y formar acople antiferromagnético.
 - c) En la situación de 90° con el ligando, cuando un ion tiene los orbitales $d_{3z^2-r^2}$ y $d_{x^2-y^2}$ ocupados, se espera un fuerte solapamiento y por tanto un intercambio antiferromagnético.
- (ii) Cuando los orbitales se ordenan de tal manera que se espera estén en contacto pero con solapamiento cero por simetría, más notablemente en los orbitales $d_{3z^2-r^2}$ y $d_{x^2-y^2}$ cuando están en 180° , entonces se tiene ferromagnetismo (no tan fuerte como el antiferromagnetismo).

La constante de acople de super-intercambio, según el análisis teórico de Hoffmann *et al.* [82], se puede expresar como:

$$J = K_{ab} \frac{[E(d''_a) - E(d''_s)]^2}{J_{aa} - J_{ab}}, \quad (2.10)$$

En donde K_{ab} , J_{aa} y J_{ab} son las integrales de intercambio y la integral de repulsión colombiana de un-centro y dos-centros respectivamente; $E(d''_a)$ y $E(d''_s)$ las energías de orbitales d''_a y d''_s respectivamente, y en donde la interacción magnética entre espines S_A y S_B para átomos A y B es descrita por el Hamiltoniano de intercambio Heisenberg-Dirac-Van Vleck, $\mathbf{H} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$.

2.4.2. Doble-intercambio

Poco después que se descubriese una fuerte correlación entre la conductividad y el ferromagnetismo en manganitas dopadas [83, 84], Zener dió una explicación que hoy constituye la base de la comprensión de las manganitas. Zener propuso dos estados posibles para los óxidos de manganeso dopados [32]:

$$\begin{aligned}
\psi_1 &: Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+} \\
\psi_2 &: Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+}
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Estas dos configuraciones posibles son degeneradas y están conectadas por la *matriz de elementos* de doble-intercambio (*Double-Exchange*, DE), que surge debido a la transferencia de un electrón desde el Mn^{3+} al O^{2-} simultáneamente con la transferencia desde O^{2-} a Mn^{4+} . Este proceso puede ser escrito como $Mn_{e1\uparrow}^{3+} \longrightarrow O_{e2\uparrow, e3\downarrow}^{2-} \longrightarrow Mn^{4+}$ cambiando la valencia de los iones Mn a $Mn^{4+} O_{e1\uparrow, e3\downarrow}^{2-} Mn_{e2\uparrow}^{3+}$, en donde $e^{1,2,3}$ se utiliza para etiquetar los electrones. En este proceso hay dos movimientos simultáneos (doble-intercambio) involucrando al electrón 2 moviéndose desde el oxígeno hacia la derecha al ion manganeso y a su vez el electrón 1 moviéndose desde el ion manganeso de la izquierda hacia el oxígeno.

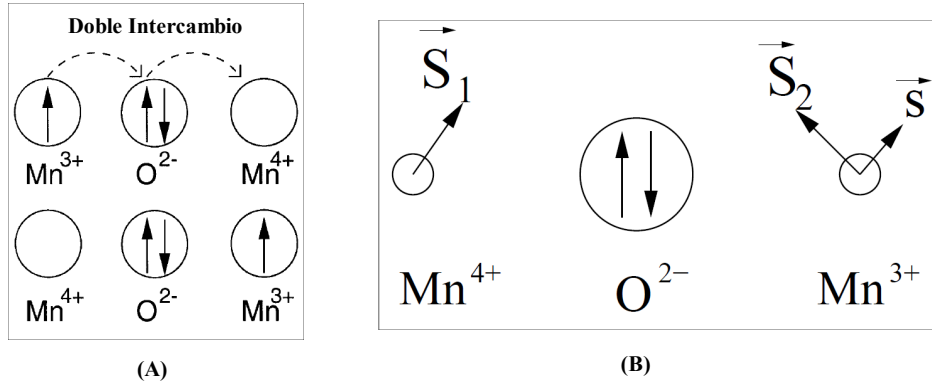


Figura 2.6: (A) Esquema del mecanismo de doble intercambio entre iones Mn mediado por ion O [1]. (B) Modelo semi-clásico del DE concebido por Anderson y Hasegawa [85].

Zener señala que la degeneración es consecuencia de las dos valencias de los iones de manganeso, y que constituye la principal diferencia del superintercambio convencional. Debido al fuerte acople de Hund, la matriz de elementos tiene un valor finito sólo cuando los espines nucleares del manganeso se alinean ferromagnéticamente (a diferencia del superintercambio que favorece el antiferromagnetismo). El acople de estados degenerados aumenta la degeneración, y el sistema oscila entre ψ_1 y ψ_2 si los espines nucleares están paralelos, produciendo un estado basal conductor y ferromagnético.

En un tratamiento semi-clásico, Anderson y Hasegawa [85], formalizaron estas ideas propuestas por Zener [32], tratando el espín nuclear de cada ion manganeso de manera clásica, y la movilidad del electrón cuánticamente. Ellos calcularon la interacción de un par de iones de Mn con el espín \mathbf{S} , integral de transferencia t^{11} , e integral de intercambio interna J_H (acople de Hund). En el tratamiento semi-clásico, el electrón,

¹¹ *Hopping* entre orbitales.

cuando es transferido a un ion Mn vecino entra en estado paralelo cuando $J_H \gg t$ (caso de las manganitas), y la energía de intercambio es proporcional a $t \cos \theta/2$, siendo θ el ángulo relativo entre \mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 . Esta expresión puede generalizarse por el Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H &= t \sum_{ij} \cos \frac{\theta_{ij}}{2} d_i^+ d_j, \quad \text{y dado que} \quad \cos \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{2}} \\
 H &= -t \sum_{i \neq j} \frac{1}{S} \sqrt{\frac{S^2 + \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{2}} d_i^+ d_j,
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

en donde d_i^+ (d_i) crea (aniquila) un electrón en la posición i con espín paralelo a \mathbf{S}_i .

Una de las principales conclusiones consiste en que este acoplamiento indirecto es fundamentalmente diferente del superintercambio. En el superintercambio, la interacción es mediada por un ion no-magnético (oxígeno) por el proceso de salto virtual provocando acoplamiento (principalmente antiferromagnético) por la interacción entre los espines desapareados de los Mn y O, mientras que en el dobleintercambio se produce la interacción mediante el mecanismo de conducción de los portadores. Como se dijo anteriormente, el doble intercambio es degenerado debido a la presencia de dos valencias distintas de los iones Mn, pero el superintercambio sólo será degenerado para los estados excitados. En este contexto, la probabilidad de transición para el electrón desde un sitio de Mn al siguiente es proporcional al cuadrado de la integral de transferencia (t) involucrando orbitales de oxígeno p y de manganeso d . Adicionalmente, cuando los espines localizados son considerados clásicamente y con ángulo θ entre vecinos más cercanos, el probabilidad de transición se vuelve proporcional a $\cos \theta/2$. La energía es disminuida cuando el espín del electrón itinerante es paralelo al espín total de los núcleos de manganeso. Si $\theta = 0$ la transferencia de portadores es máxima, mientras que si $\theta = \pi$ (antiferromagnéticamente), entonces la transferencia se cancela.

Muchos otros factores importantes distintos al DE, tales como interacción electrón-red, interacción de superintercambio antiferromagnético entre espines locales t_{2g} , interacción de intercambio entre orbitales e_g , etc. son necesarias para la interpretación de resultados experimentales. Estas interacciones al competir con las de doble intercambio producen “fases electrónicas complejas” tales como la magnetorresistencia colosal (*colossal magnetoresistance*, CMR) o transición metal-aislante inducida por campo.

2.5. Heteroestructuras: influencia del parámetro de red

Antes de pasar a hablar sobre los desajustes entre parámetros de red en las interfaces entre distintos compuestos, conviene mencionar que un *film* monocristalino epitaxial es aquel que crece en perfecto registro atómico con un sustrato también monocristalino, mientras que un film texturado es aquel que posee un eje cristalino específico orientado (comúnmente perpendicular al mismo), que copia la orientación cristalográfica del sustrato.

La “coherencia de red” o *lattice mismatch* corresponde a la diferencia relativa de las constantes de red en el plano entre el compuesto *bulk* del material depositado y el sustrato, pudiendo dar tanto valores de tensiones positivas como negativas especificadas porcentualmente [86]. La deformación, por su parte, corresponde a la diferencia relativa entre los parámetros sin tensionar (*bulk*) y tensionados (por el sustrato), normalizados por su parámetro de referencia. A su vez, la tensión (*stress*) tiene unidades de presión, y se relaciona con la deformación por medio de las constantes elásticas como el módulo Young o el módulo de cizalladura del material. Se puede definir, entonces, matemáticamente el *lattice mismatch* y deformación como sigue:

$$\begin{aligned}\eta &= 100 \frac{a_B - a_s}{a_s} \\ \varepsilon &= 100 \frac{a_F - a_B}{a_B} \quad ,\end{aligned}\tag{2.13}$$

en donde η y ε corresponden al *mismatch* y deformación respectivamente, mientras que a_B , a_s y a_F corresponden a los parámetros de red *bulk* (compuesto), del sustrato y del *film* respectivamente.

Las regiones del *film* cercanas a la interfase pueden estar altamente tensionadas por influencia del sustrato (si tienen diferentes parámetros de red). Estas tensiones se propagarían a través del *film*, pero irán relajando ligeramente a medida que el espesor del mismo se incremente, de manera que para espesores muy grandes se puede considerar que el *film* se encuentra “relajado”, en cuyo caso se considera que posee un parámetro de red promedio equivalente al del material masivo (*bulk*). Por otro lado, se debe considerar que tensiones muy grandes (producto de *mismatch* grande) pueden acabar relajando por introducción de “fallas” en la red cristalina, para minimizar la energía elástica [87]. De esta manera, *films* que poseen un *lattice mismatch* muy grande con el sustrato podrían encontrarse más “relajados” que otros de menor *mismatch*.

En otro aspecto, cuando se habla de deformación biaxial, en general, significa que en dos de las tres direcciones espaciales independientes (sistema cartesiano) existirán

mecanismos de tensión mecánica, de modo que una relajación elástica sólo puede ocurrir en la tercera dirección. De esta forma, tensiones de compresión en el plano (por ejemplo), en los ejes \hat{a} y \hat{b} , implicaría una deformación “elástica”¹² expansiva en \hat{c} . Por tanto, las tensiones biaxiales de compresión o expansión (en el plano) serán usualmente acompañadas por deformaciones¹³ de signo opuesto en la dirección normal al sustrato.

En general, se pueden distinguir dos casos según el coeficiente de deformación que cuantifica el desajuste entre parámetros de red: Régimen coherente e incoherente [55].

Régimen Coherente

En películas delgadas (*films*), de acuerdo con el modelo de Van der Merwe, se puede definir al coeficiente de deformación como una función de los parámetros de red de las hetero-estructuras (en la interfase), que se encuentran en contacto directo:

$$\zeta = \frac{a_X - a_Y}{a_Y}, \quad (2.14)$$

siendo a_X y a_Y los parámetros de red de las capas de la heteroestructura en contacto. En este régimen, se puede aproximar $\zeta \approx 0$. Existe, además, un espesor crítico, t_c , en donde la energía elástica se hace mínima ($t < t_c$). Este espesor crítico permite que las capas se deformen; una comprimiéndose y la otra expandiéndose, de manera que cerca de la interfaz, cuando la heteroestructura se encuentran en contacto, las capas X e Y estarán en concordancia en cuanto a los planos laterales, y por tanto, en este punto tendrán el mismo parámetro de red. La estructura de depósito (*film*, multicapa, etc.) de la muestra es una variable de la que dependen fuertemente tanto el espesor crítico (t_c) como la deformación (ε). Entonces, suponiendo el caso de multicapas con geometrías del tipo X/Y y dentro del régimen coherente, se minimiza la energía elástica cuando se cumple que la deformación es de la forma:

$$\begin{aligned} \varepsilon_X^{coh} &= -\frac{\zeta}{1 + \frac{E_X t_X}{E_Y t_Y}}, \quad y \\ \varepsilon_Y^{coh} &= \frac{\zeta}{1 + \frac{E_Y t_Y}{E_X t_X}} \end{aligned} \quad (2.15)$$

y entonces es válido escribir $\zeta = \varepsilon_Y - \varepsilon_X$. Aquí $E_{X,Y}$ y $t_{X,Y}$ corresponden al módulo elástico y espesores involucrados en cada capa, respectivamente.

¹²La realidad es que una deformación completamente elástica prácticamente nunca ocurre, y el grado de respuesta a las tensiones biaxiales dependerá del coeficiente de Poisson del material, ν .

¹³En esta dirección no hay tensiones, solo deformaciones puesto que son una consecuencia a la conservación del volumen y la energía elástica acumulada.

Régimen Incoherente

Ahora bien, en el régimen incoherente, la energía elástica será proporcional al volumen deformado. De esta manera, un incremento del espesor, t , conlleva implícitamente un aumento de la energía elástica asociada, hasta llegar a un valor de espesor crítico, t_c^{in} , en el que se hace energéticamente favorable la formación de dislocaciones por sobre una deformación uniforme. Suponiendo un sustrato infinitamente rígido (al menos respecto al *film*) sobre el cual existe una monocapa X, entonces las dislocaciones y la mínima energía elástica conllevan a una deformación (uniforme):

$$\varepsilon_X^{in} = -\zeta \frac{t_c^{in}}{t_X}, \quad (2.16)$$

A pesar de que el régimen incoherente es un efecto de volumen, la deformación y anisotropía son inversamente proporcionales al espesor. Cuando se cumple que $t_X \ll t_Y$, ocurre que $\varepsilon_X^{coh} \approx cte$ y $\varepsilon_X^{in} \approx 1/t_X$.

Para estudiar el efecto de las tensiones y el desorden en las superredes, las mismas fueron diseñadas para que presenten dos tipos de crecimientos descritos anteriormente. Los compuestos constitutivos de las superredes fueron seleccionados y combinados de acuerdo a sus parámetros de red. Un primer sistema fue diseñado utilizando compuestos con el mismo parámetro de red nominal ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$) para presentar un crecimiento coherente y con una importante presencia de tensiones biaxiales. El segundo sistema se diseñó utilizando compuestos con parámetros de red bien diferenciados ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ y BaTiO_3) que presentan un crecimiento incoherente de la superred con una importante presencia de desorden concentrado en las interfases de las capas.

En el Capítulo siguiente se discutirán los distintos procedimientos y equipos que se emplearon durante el doctorado. Se discutirán, en forma general, en qué consisten las técnicas de medición, cómo utilizar algunos equipos e información relevante del método de medición de los mismos.

Capítulo 3

Técnicas experimentales

“Don’t count the days; make the days count”

— Muhammad Ali

En el presente Capítulo se describirán las herramientas y métodos experimentales involucrados durante todo el transcurso de la tesis doctoral. Se discuten métodos de fabricación, de crecimiento y de caracterización de los materiales y sistemas estudiados, así como también se detallan los conceptos teóricos que hay detrás de la mayoría de los procedimientos experimentales.

3.1. Técnicas de fabricación y crecimiento

Existen hoy en día variados equipos y técnicas de crecimiento de películas delgadas (*films*), así como de métodos de fabricación de muestras. En esta Sección se describe el método de fabricación por pulverización catódica o *sputtering* para el crecimiento de *films*, bicapas o multicapas, y el método de comido químico (*chemical milling*) y litografía óptica para la fabricación de muestras con patrones definidos que permiten reducir las dimensiones del sistema.

3.1.1. Pulverización catódica

El método de crecimiento por pulverización catódica o *sputtering* consiste en el depósito de películas delgadas utilizando partículas que son desprendidas desde un blanco o *target* (sólido y usualmente con forma de pastilla) que se depositan en un sustrato cercano al blanco. El desprendimiento de material del blanco ocurre por el impacto de iones de un gas inerte (como argón), que no reacciona con el material a depositar, y que son acelerados contra el *target* (cátodo) y liberan moléculas o átomos del mismo hacia el ánodo (sustrato), los cuales se depositan sobre el sustrato. Una diferencia de potencial aplicada sobre el electrodo del *target* es la responsable de que se

produzca la ionización del gas inerte (Ar^+), y por tanto la responsable de la formación del plasma iónico.

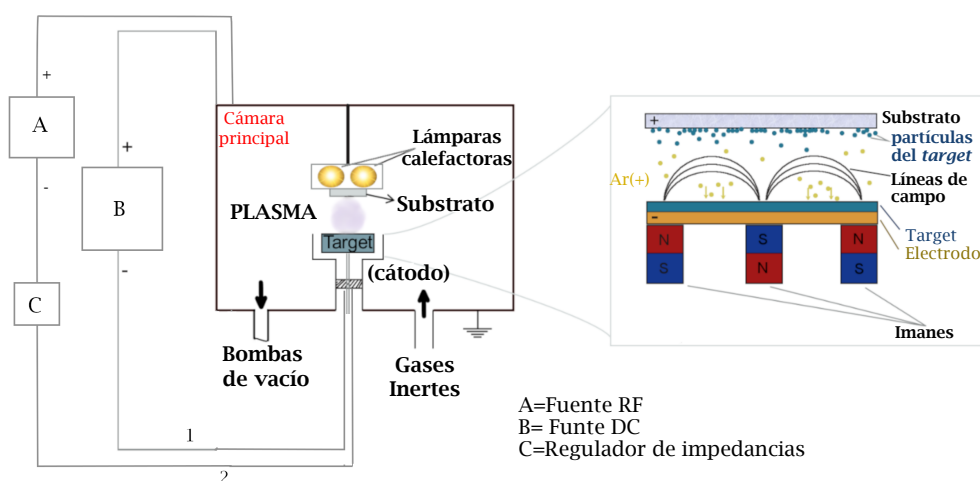


Figura 3.1: Esquema sencillo del procedimiento de depósito dentro de una cámara de vacío de un equipo *sputtering* con posibilidad de conectar una fuente DC (1) o RF (2). Se muestra esquemáticamente el procedimiento denominado *magnetron sputtering*.

La técnica de *sputtering* ha tenido más de setenta años de evolución hasta lo que son actualmente los equipos comerciales [88], motivo por el cual hoy en día es uno de los equipos más versátiles para el depósito de nanoestructuras. Actualmente son varios los propósitos para los cuales puede ser adaptada una máquina *sputtering*, sin embargo, dentro de los más utilizados encontramos [89]: *sputtering* DC, *sputtering* RF y magnetron *sputtering*.

La *sputtering* DC consiste en dos electrodos planos, un cátodo refrigerado y un ánodo, dentro de una cámara a la que se le hace vacío (mediante bombas de vacío¹), permitiendo el correcto depósito de material del *target* en el sustrato, evitando colisiones del material del compuesto con partículas del ambiente. En el cátodo se ajusta la pastilla del blanco deseado. Los electrodos que se encuentran dentro de una cámara, en donde ocurrirá el depósito del compuesto en el sustrato, son sometidos a una diferencia de potencial de cientos de voltios (~ 500 V), ionizando el gas y acelerando las partículas del mismo dentro de la cámara.

Si bien el método de *sputtering* DC es ideal para el depósito de compuestos metálicos, no lo es tanto para los materiales dieléctricos (aislantes) dado que la superficie del blanco se carga rápidamente por el ataque iónico del gas, y se acumula rápidamente carga positiva que, por repulsión coulombiana, impide que el bombardeo iónico continúe. Es en este contexto que el método de *sputtering* RF constituye el perfecto complemento para el *sputtering* DC. Este sistema brinda una tensión alterna (AC) a los electrodos modulados por una radiofrecuencia típica de unos 13.56 MHz que es

¹En la mayoría de los casos esto se lleva a cabo por una bomba de vacío turbo molecular asistida por una bomba mecánica que alcanza presiones de alto vacío (*High Vacuum*) $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr.

acoplada al blanco y produce una rectificación espontánea en el plasma, permitiendo que los iones puedan continuar el bombardeo. Dado que la corriente AC incrementa el número de colisiones entre electrones y el gas Ar, aumenta el número de iones Ar^+ generados, y por tanto es posible trabajar con configuraciones de presiones menores.



Figura 3.2: Imagen ilustrativa de dos cañones de un equipo magnetrón sputtering con plasmas activos sobre los respectivos blancos.

Finalmente, otro de los procedimientos concurrenidos consiste en colocar un conjunto de imanes bajo el blanco de manera que sirva de trampa para los electrones desprendidos en la interacción de iones de argón y *target* (ver figura 3.2), técnica que se conoce como *magnetron sputtering*. En esta configuración de imanes, el campo magnético se orienta paralelo a la superficie del cátodo (*target*), de manera que los electrones secundarios que se desprenden del mismo experimenten una Fuerza de Lorentz ($\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}$), confinando a los electrones cerca de la superficie del cátodo. Cuando se aplica campo eléctrico (aplicando una diferencia de potencial), los electrones se moverán sobre la superficie del cátodo produciendo colisiones ionizantes, y por lo tanto, incrementando la densidad iónica resultante. De esta manera, incorporar la configuración *magnetron sputtering* con *sputtering* DC y RF además de una gran versatilidad, permite disminuir presiones de depósito y las diferencias de potencial requeridas en los electrodos.

Dada la alta homogeneidad que presentan los depósitos y la alta reproducibilidad (realizada una calibración previa) de estos equipos, esta técnica fue utilizada para el crecimiento de la totalidad de las muestras. El equipo comercial utilizado corresponde a una *sputtering AJA International ATC 2400* que consta con un sistema magnetrón *sputtering* DC/RF y que dispone de cuatro cátodos (cañones) individuales, con capacidad para ser configurados para DC ó RF según se requiera.

Crecimiento de las muestras

El procedimiento estándar de depósito comienza con el corte mediante una sierra de diamante de los sustratos de SrTiO_3 en ocho piezas con áreas aproximadamente

rectangulares de $2 \times 5 \text{ mm}^2$. Para esto se les adhiere en cinta dobla faz y se fija su posición en un soporte para el corte. Luego los sustratos son removidos y puestos en un crisol que es llevado a altas temperaturas ($\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$) para eliminar residuos orgánicos y luego se sopla con nitrógeno a presión para limpiar la superficie del material desprendido durante el corte. Se verifica que los sustratos sean óptimos para el depósito, analizando el número de partículas por μm^2 en un equipo AFM. Típicamente la validación del sustrato se da cuando la densidad de partículas en el sustrato es menor a $0.001 \text{ defectos}/\mu\text{m}^2$. Una vez que se cuenta con los sustratos limpios y en condiciones para el depósito, son trasladados en cajas herméticas a un cuarto limpio, en donde son pegados con pintura de plata (por la cara sin pulir) a un porta-sustrato con forma de disco que irá al brazo móvil para el posterior depósito. Esta adhesión del sustrato al porta-sustrato se debe hacer en la posición óptima para el depósito (que es cercana al centro del disco) y luego se debe calentar ($>100 \text{ }^\circ\text{C}$) para asegurar que la pintura de plata solidifique y mantenga fijo al sustrato. Acto seguido, el porta-sustrato es fijado al brazo móvil que permitirá la rotación del mismo para ser colocado encima de cada cañón de depósito. Llegado este punto, se debe esperar a que la presión base baje y se estabilice cercana a los $667 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ($5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$) para luego comenzar a calentar el sustrato por medio de las lámparas calefactoras. Cuando la temperatura alcanza el valor deseado para el depósito (del orden 720 a 760°C), se deja ingresar los gases a la cámara. Primero el oxígeno se estabiliza a $1.07 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ($8 \times 10^{-3} \text{ Torr}$), y luego la combinación de oxígeno y argón se estabiliza a 0.11 Pa ($8 \times 10^{-2} \text{ Torr}$). Posteriormente se lleva la presión de la cámara a la presión de depósito, en donde se regulariza por medio del movimiento automático de la compuerta (*gate*) “VAT” que controla el flujo de escape hacia las bombas de vacío. La presión de depósito fue típicamente de 53.33 Pa (400 mTorr). Se configuran los parámetros de depósito (posición y tiempo) en un software especializado que indicará las instrucciones que el brazo móvil deba realizar. Antes de comenzar el depósito se ajusta la altura del brazo a una posición óptima respecto a los cañones ($\sim 5 \text{ cm}$) y se da comienzo al depósito. El brazo posiciona el sustrato en una configuración ligeramente fuera del eje del blanco ($\pm 0.4 \text{ cm}$), lo cual evita el *back-sputtering* de electrones e iones negativos al sustrato.

Al finalizar el depósito se apagan los cañones (se apaga el plasma) y se cierra completamente la compuerta VAT y el flujo del gas argón, y a su vez se abre el flujo de gas oxígeno para lograr 13.3 kPa (100 Torr) dentro de la cámara, para asegurar la correcta oxigenación de las muestras. Alcanzada esta presión se inicia un procedimiento conocido como “*free cooling*”, en donde se apagan las lámparas calefactoras y la temperatura del sustrato disminuye hasta ambiente de manera “libre”, es decir, sin control de la temperatura de la muestra. Una vez que la muestra depositada llega a ambiente, la misma es retirada y colocada en porta-muestras individuales, con su respectiva identificación. Usualmente las mediciones y caracterizaciones son realizadas lo antes posible para evi-

tar el deterioro (pasivación), pero de todas formas las muestras son almacenadas en un ambiente desecante (con piedras de gel de sílice, por ejemplo) para evitar que se humedezcan.

3.1.2. Litografía óptica

Como se comentó anteriormente, las dimensiones de las muestras se relacionan directamente con las propiedades de las mismas. Por este motivo existen algunos métodos que pueden reducir sistemática y homogéneamente las dimensiones de las muestras para optimizar las propiedades y mediciones. Tal es el caso de la litografía óptica y electrónica que combinadas con procesos de comido iónico/químico y *lift-off* permiten crear patrones definidos con el objetivo de crear nuevos dispositivos (junturas, por ejemplo) o simplemente optimizar las mediciones físicas². En particular, se utilizaron estas técnicas para realizar contactos con alta precisión y para disminuir el ruido y errores experimentales en las mediciones. En esta Subsección ahondaremos en el proceso de litografía óptica por ser el método empleado en la micro-fabricación de las muestras.

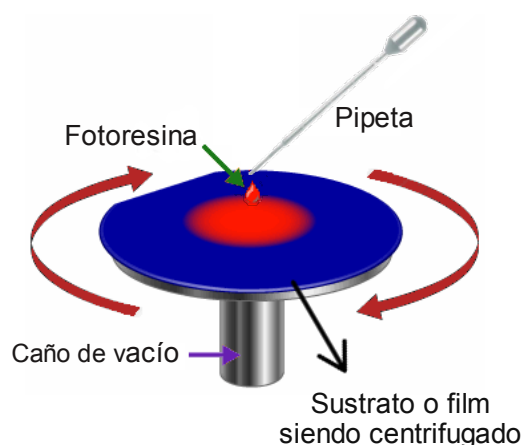


Figura 3.3: Dibujo ilustrativo del procedimiento de centrifugado de la foto-resina sobre una muestra.

El proceso de litografía tiene varios pasos, y en resumen consiste en aplicar un diseño o imagen bidimensional sobre la superficie de la muestra mediante la utilización de lo que se conoce como una “máscara”. Dicha máscara, normalmente compuesta por un sustrato de vidrio con motivos de cromo, se fabrica a partir de polímeros sensibles a cierta radiación (luz, electrones), y es colocada sobre la muestra en cuestión para exponer la resina y finalmente realizar un ataque de manera selectiva, traspasando el motivo de la máscara a la muestra. A continuación se describe detalladamente el procedimiento realizado [90]:

²Reduciendo las dimensiones se puede lograr configuraciones Hall, túnel o resaltar propiedades dependientes de las dimensiones.

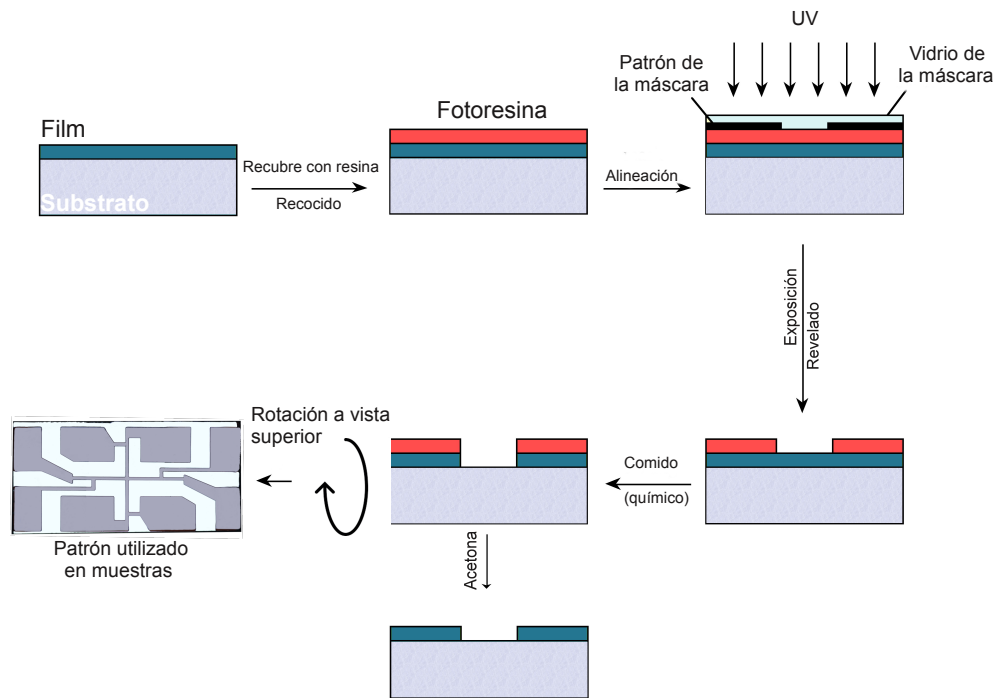


Figura 3.4: Esquematización del procedimiento general de litografía óptica, dentro de los cuales se presenta los motivos transferidos en resina sobre la muestra, de acuerdo a la máscara utilizada.

- Como primer paso se coloca una foto-resina (sensible a la luz ultravioleta, UV) sobre la muestra y se la centrifuga por el método de *spin coating*³ en un *spinner* comercial, seguido de un recocido o *annealing* a 95 °C en una plancha calefactora para secarla (eliminación de solventes). Durante el presente trabajo se utilizó resina Microposit 1813, que brinda un espesor de $\sim 1.4\mu\text{m}$ a 5000 RPM.
- Luego de obtener una resina endurecida por el recocido, se coloca la muestra en una alineadora óptica y se alinea la máscara con la muestra, utilizando un microscopio. El sistema se ilumina con luz UV y las zonas no cubiertas por el patrón son expuestas, transcribiendo de esta manera los motivos de la máscara a la muestra. Dado que la resina es foto-sensible, ésta experimentará una transformación química.
- Al sumergir la resina (positiva) en el revelador, el mismo removerá la resina del *film* a excepción de las zonas que fueron protegidas de la radiación UV⁴. Cuando haya transcurrido el tiempo de revelado, inmediatamente se debe sumergir la muestra en otro líquido que detenga el proceso del revelador para que no siga dete-

³Este procedimiento consiste en el depósito de un material de revestimiento (resinas) sobre una superficie plana mientras ésta es centrifugada a alta frecuencia (> 2000 revoluciones por minuto) para que sea esparcida homogéneamente por la superficie.

⁴Este caso corresponde a recubrimientos de resina positiva. Si se realiza con resina negativa sucede el proceso inverso, es decir, quedarán en el revelador sólo las zonas que no fueron expuestas a UV.

riorando la resina. Usualmente los mismos pueden ser agua des-ionizada/destilada o alcohol isopropílico.

- En este punto el diseño ha sido trasladado a la resina y ahora es necesario traspasarlo a la muestra. Para esto se cuenta con dos opciones principales: realizar remoción de material (comido), principalmente mediante comido iónico (*ion etching*) o por comido químico (*chemical milling*), o alguna combinación de ambos. Otra posibilidad es en vez de utilizar un método sustractivo, utilizar un método aditivo⁵.
- Posterior al traspaso del patrón a la muestra y al comido de material del *film*, la resina es removida utilizando acetona.

En el procedimiento de litografía se utilizó resina Microposit, una alineadora óptica SUSS MicroTec MJB4 y revelador AZ400K, equipamiento e insumos pertenecientes al Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN) del Centro Atómico de Bariloche.

3.1.3. Comido químico

El comido químico, también conocido por *chemical milling* o *wet etching*, es un proceso de fabricación que consiste en la remoción de material (substractivo) muy utilizado tanto a escala nano como a mayores tamaños. Aplica baños químicos de algún agente corrosivo (como por ejemplo, un ácido) a temperatura regulada que remueve el material de una muestra, la cual normalmente posee algún patrón litografiado con resina (ver Subsección 3.1.2), para transferir esta forma a la muestra. En las muestras de la investigación doctoral los procesos de *wet etching* (WE) son isotrópicos, es decir, independientes de la orientación cristalina⁶. En la Figura 3.5 se muestra una representación esquemática del funcionamiento de la técnica de WE.

La principal ventaja de esta técnica es que se pueden hacer extensos comidos, abarcando grandes áreas y en relativamente poco tiempo. En contrapartida es un procedimiento difícil de controlar, especialmente para nano-estructuras demasiado pequeñas. Este control se logra mediante una buena estimación del tiempo de comido (lo cual se dificulta para hetero-estructuras de diferentes espesores) así como la correcta concentración del químico de comido.

⁵En este último se realiza litografía previa al depósito del material y una vez realizada la misma, se deposita el material. De esta manera, el compuesto se deposita sobre el sustrato en las zonas donde la resina fue removida (previo al depósito), y sobre la resina en donde no lo fue. Posteriormente se sumerge la resina en el solvente, y al disolverse la misma, el material que estaba sobre ésta también es removido, permaneciendo únicamente el material que se depositó sobre el sustrato. Este método, conocido como *lift-off*, permite obtener muestras con patrones complementarios al diseño en cromo de la máscara utilizada.

⁶Existen algunos materiales en los cuales el WE puede favorecer el comido en alguna dirección cristalina por sobre otra [91].

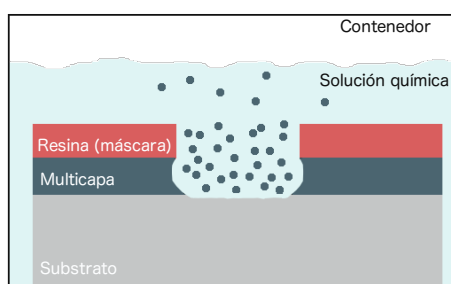


Figura 3.5: Modelo esquemático del procedimiento de comido químico en una muestra junto con un patrón (máscara) de resina que se mantiene inalterada.

Para la nano-fabricación de muestras se realizó⁷, en la sala de química del laboratorio de Resonancias Magnéticas, una solución ácida que permite atacar tanto los componentes cerámicos como metálicos de las hetero-estructuras multicapas. Abajo se describe la fórmula que permitió dicha solución [92]:

Solución = 60 ml HCL 35 wt % en H₂O + 4 ml KI 3M en H₂O + 900 ml H₂O + 6 ml 7:1 NH₄F:HF + 60 ml ácido acético + 60 ml HNO₃ + 16 g trisodio EDTA + 40 g NH₄Cl.

Wet Etching por sobre Reactive Ion Etching

Es interesante destacar que otra técnica de comido ampliamente utilizada es el “ataque reactivo de iones” o RIE (*Reactive Ion Etching*), que al igual que la técnica de Wet Etching (WE), consiste en remover material de la muestra en las zonas no protegidas por la resina, sólo que en este caso se utiliza un bombardeo de iones (muy similar al proceso que ocurre en el ataque iónico de los blancos en *sputtering*) en una mezcla de gases que interactuarán⁸ con la zona desprotegida, sustrayendo el material de la misma. A pesar de las evidentes ventajas (mayor control sobre el comido de la muestra) que presenta esta técnica sobre el comido químico, la primera no se utilizó en las muestras de la presente tesis sencillamente porque las multicapas presentan espesores nominales superiores a los 120 nm, lo cual constituye elevados tiempos de comido que a su vez sobrecalientan la muestra (con el riesgo de cambiar su estequiometría y composición) y al mismo tiempo calientan y endurecen la resina, que finalmente por el extenso ataque iónico termina por removerse antes de que el comido en la muestra alcance el sustrato.

⁷La solución ácida fue sintetizada por Virginia Tognoli, técnica química del laboratorio Resonancias Magnéticas

⁸Cabe mencionar que la naturaleza de la interacción puede ser física, es decir, brindando energía cinética a los átomos del material; o química, en donde los iones de la mezcla gaseosa reaccionan químicamente con los átomos del material.

3.2. Técnicas de caracterización

Para comprender las propiedades estructurales, físicas y químicas involucradas en los sistemas estudiados, se requirió medir dichas propiedades utilizando distintos métodos de caracterización. En esta Sección se realizará una descripción general de las técnicas de caracterización utilizadas: Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopio Electrónico de Barrido y de Transmisión (SEM y TEM, respectivamente), magnetómetro SQUID, y equipos de transporte eléctrico. La idea es dar un “pantallazo” sobre la diversidad de técnicas utilizadas y familiarizarse con las características de cada una, en caso conocerlas previamente. Posteriormente, y cuando sea pertinente, se indicarán las condiciones particulares para cada tipo de medición.

3.2.1. Microscopio de Fuerza Atómica

Antes de la década del 80', las mediciones microscópicas de estructuras y topografías superficiales no resultaban tarea fácil, particularmente si no se deseaba dañar la superficie para obtener la información requerida (como el caso de los microscopios electrónicos que pueden deteriorarlas por bombardeo electrónico). Pero gracias al invento en 1981 del Microscopio de Barrido Túnel ó STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) por los físicos Binnig y Rohrer [93], precursor del actual Microscopio de Fuerza Atómica o AFM (*Atomic Force Microscopy*), las caracterizaciones superficiales a nivel micro y nano de muestras metálicas⁹ se simplificaron considerablemente. Sin embargo, fue la invención del microscopio de fuerza atómica (AFM) lo que permitió volverlo algo simple y cotidiano, extendiéndose a todo tipo de muestras. Un equipo AFM mide una interacción directa entre la superficie y la muestra barrida, diferenciándose del STM que mide la corriente túnel que pasa a través del vacío hasta la punta.

El microscopio de fuerza atómica forma parte de una rama de la microscopía de alta resolución (siendo un tipo particular de microscopio de sonda de barrido, SPM) que forma imágenes a medida que va “barriendo” de forma continua la superficie de la muestra a través de una sonda o *cantilever* que normalmente acaba en una punta cónica o piramidal. El *cantilever* tiene adherida una punta micrométrica en un extremo y en el otro se encuentra adherido a la electrónica de barrido, y es controlado por movimientos piezoeléctricos de alta precisión. La punta mencionada se utiliza para caracterizar la superficie de la muestra, por medio de la interacción punta-espécimen (interacción descrita por potencial Lennard-Jones), que a su vez es sensada a partir de la deflexión que experimenta el *cantilever*. Para esto se utiliza un haz láser que se refleja en el

⁹El equipo de STM se limita a muestras conductoras puesto que su principio de funcionamiento es el efecto túnel cuántico, que requiere de dos electrodos conductores (la muestra y la sonda de barrido), y un material dieléctrico (vacío) como intermediario.

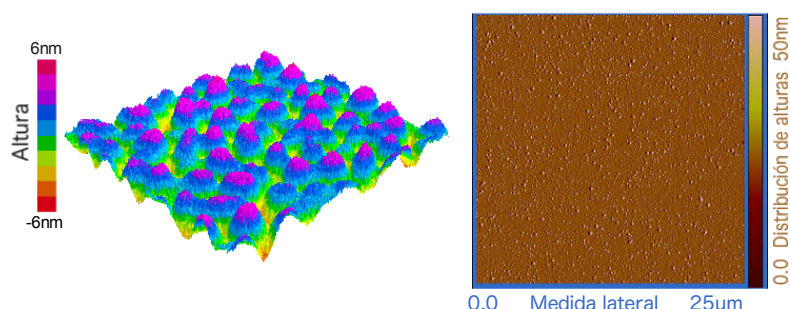


Figura 3.6: Imágenes típicas de topografía de una multicapa de manganita. A la izquierda se muestra una imagen topográfica de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ de área en representación tridimensional mediante la escala de colores que representan la distribución de alturas. A la derecha se muestra la imagen bi-dimensional de $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ con su respectiva barra de distribución de alturas a su derecha.

mismo y se registra en unos foto-diodos detectores. Para estas mediciones la muestra es montada sobre un disco porta-muestra (*stage*) que permite movimientos en (x,y,z) con posibilidad de aplicar vacío a la muestra para fijarla.

En un equipo de AFM, en general, se distinguen tres tipos de medición según el movimiento de la punta: Modo contacto, *tapping* y no-contacto. En el primero la fuerza entre punta y *cantilever* se mantiene constante y en contacto con la superficie usando a la deflexión como parámetro de retroalimentación para el control del movimiento de la punta. Por otro lado, tanto para el modo *tapping* como para el modo no-contacto se hace oscilar el *cantilever* a su frecuencia de resonancia mediante la electrónica piezoeléctrica. La principal diferencia entre estos últimos radica en que en el modo *tapping* (también llamado de repiqueteo) la punta es llevada a oscilar cerca de la frecuencia de resonancia y manteniendo constante la amplitud de la oscilación (~ 200 nm), además la punta puede llegar a tocar la superficie (contacto intermitente). En el modo no-contacto la punta nunca tocará la superficie, y el *cantilever* es llevado a oscilar ya sea en la frecuencia de resonancia o sobre ésta y con una baja amplitud de oscilación (~ 10 nm). Dada la alta resolución, en conjunto con la inofensiva interacción con la superficie de la muestra que brinda el modo *tapping*, éste constituye el método de medición más utilizado.

Además de esto, un equipo de AFM permite varias configuraciones de medición, dependiendo de los fenómenos físicos que se desean estudiar: Microcopía de Fuerza Atómica Conductora (CAFM) si se desea sensar la conductividad de las muestras, Microscopia de Fuerza Magnética (MFM) si se desea observar las propiedades magnéticas de la muestra¹⁰, Microscopia de Fuerza Piezoeléctrica (PFM) para estudiar la polaridad

¹⁰Para MFM se utiliza una punta con recubrimiento magnético y se barre (*tapping*) por sobre el

eléctrica ¹¹, etc.

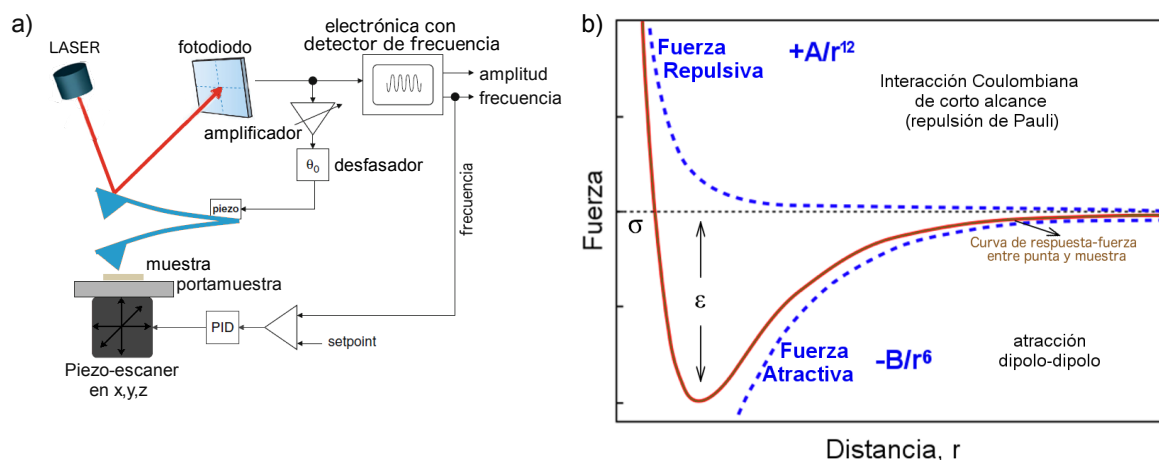


Figura 3.7: a) Esquema del funcionamiento básico de un equipo AFM y b) Curva del potencial de Lennard-Jones (LJ) dado por $U(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, con ϵ la profundidad del pozo de potencial, σ la distancia en donde el potencial inter-partícula es cero y r la distancia entre partículas [94].

En la Figura 3.7 se presenta un esquema de funcionamiento del AFM, (a), junto con el potencial de Lennard-Jones (LJ) en función de la distancia entre la punta y la muestra (b). Dependiendo de la distancia a la que el *cantilever* se encuentre de la muestra, el equipo de AFM puede interactuar de forma estática o dinámica. Cuando la punta se va acercando (por movimientos piezoeléctricos) comienza a sentir fuerzas de interacciones atractivas del tipo Van der Waals [53, 95]. Cuando la distancia de la punta con la muestra es lo suficientemente chica, comienza a experimentar fuerzas de repulsión de Pauli (superposición de orbitales electrónicos) [53] que compiten con las fuerzas de Van der Waals hasta finalmente superarla. Cuando las fuerzas involucradas entre la punta y la muestra son mayoritariamente repulsivas (ver Figura 3.7), se puede considerar que ambas se encuentran “en contacto” o en interacción estática, pues se encuentra fijo a la superficie [96].

Microcopía de fuerza atómica conductora, CAFM

Este modo de medición, constituye un complemento de medición a la configuración usual en un AFM. En este modo se utiliza una punta conductora (normalmente de platino-iridio o de diamante dopada con boro¹²). Para poder medir la conductividad de la muestra, se debe contactar (con pintura de plata, por ejemplo) el electrodo de

alcance de las interacciones de Van der Waals que decaen antes que las interacciones magnetoestáticas.

¹¹Para PFM se mide la respuesta piezoeléctrica al aplicar una señal AC en la punta conductora que está en contacto con la muestra y cuyo voltaje *bias* provocará una deformación de la muestra y será detectado por un corrimiento de los fotodiodos a través de la punta.

¹²Para las mediciones se utilizaron puntas de CAFM de diamante dopadas con Boro, puntas DDESP-V2, de la compañía *BRUKER*, con radio de curvatura nominal de 100 nm (radio máximo de 150 nm).

la muestra¹³ con el plato conductor sobre el cual se posiciona la misma y aplicar una diferencia de potencial entre la muestra y la punta, mientras ésta última se encuentra midiendo en modo contacto. La corriente que resulta del circuito es medida utilizando un amplificador altamente sensible que transforma la corriente medida en una tensión de salida, la cual es enviada al microscopio. El amplificador debe estar lo más cercano posible a la punta para minimizar el ruido. En este modo de operación se puede adquirir tanto la topografía (distribución de alturas de la superficie) como la conductividad de la muestra al aplicar una tensión constante. Además es capaz de operar en modo rampa para adquirir curvas de corriente vs tensión (I-V), en donde se varía el voltaje (0.01 - 12 V) y se adquiere la corriente para una posición fija de la punta. Dado que los mapas bidimensionales de corriente se adquieren en conjunto con la topografía de la muestra mientras se aplica un voltaje (constante), se pueden utilizar para correlacionar las propiedades de ambas imágenes, es decir, correlacionar la topografía y la conducción. Para obtener información de la distribución estadística con el modo rampa, se deben tomar varias mediciones I-V y en distintos lugares de la muestra. Experimentos similares se pueden llevar a cabo para determinar la influencia de la tensión eléctrica en la muestra, si en vez de realizar una rampa de voltaje, éste se mantiene constante en el tiempo. Con este enfoque, se logra medir la corriente vs el tiempo para distintos valores de voltaje, obteniéndose información sobre efectos de corriente o relajación en las muestras.

Para finalizar, se destaca que se puede extraer una amplia gamma de información de un equipo de AFM y depende de la configuración que se utilice. Para configuraciones de mediciones topográficas (por defecto) se puede adquirir información del área escaneada, tales como la distribución de alturas y de rugosidades relativas, estadística de picos y valles en la superficie de la muestra. Durante el presente trabajo nos enfocamos en estudiar la distribución de alturas y rugosidades dependientes de los espesores de las muestras y otras condiciones de crecimiento, principalmente con el objetivo de relacionar propiedades de topografía a alguna condición en particular (espesor, temperatura, etc.) y comprender cómo éstas afectan a otras características físicas y estructurales de la muestra, principalmente a nivel de interfase. Por otra parte, se utilizó el modo conductor (CAFM) para obtener información sobre la influencia del oxígeno y el efecto de distintos tratamientos de oxigenación en las propiedades de transporte de estos sistemas.

Mediciones tanto en configuración AFM como en CAFM para todas las muestras estudiadas se realizaron en un equipo AFM Veeco Dimension 3100 que se encuentra en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas. Las mediciones de topografía se realizaron en modo *tapping*, mientras que las mediciones CAFM se realizaron lógicamente en

¹³Se puede rayar la superficie aislante (para bicapas) con un lápiz punta de diamante de forma que se pueda acceder al electrodo inferior y contactar con pintura de plata.

modo contacto. Se utilizaron distintas condiciones para el barrido, a modo de asegurar la reproducibilidad de los resultados. Típicamente, la frecuencia de barrido utilizada fue de 1 Hz, con barridos de 1 μm y 25 μm . La fuerza de contacto se minimizó de manera que se pueda medir de forma reiterativa y no dañe la muestra.

3.2.2. Difracción de rayos X

Esta técnica, en términos simples, consiste en hacer incidir con un determinado ángulo un haz monocromático de rayos X ¹⁴ sobre una muestra. Durante la incidencia el haz es difractado y posteriormente colectado por el detector de rayos X, para luego ser procesado y arrojar curvas de intensidad (número de cuentas) en función del ángulo de incidencia. Estos equipos utilizan los electrones desprendidos por un filamento de tungsteno, que son posteriormente acelerados a un material, típicamente de Cobre (Cu), y desprenderán radiación de rayos X mediante las líneas características (para Cu en este caso) con una longitud de onda $\lambda = 0.15418$ nm, correspondiente al promedio ponderado de las líneas $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.15406$ nm) y $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 0.15444$ nm) de las capas electrónicas del Cu, mientras que las radiaciones K_{β} y otras son usualmente eliminadas por medio de un monocromador o filtro de níquel. Esta radiación de rayos X incide, con un ángulo θ , sobre un conjunto de planos atómicos de la muestra estudiada, dispersando el haz en todas direcciones, pero ocurriendo interferencia constructiva sólo en los ángulos que cumplen con la condición de Bragg. La ley de Bragg (caso particular de la difracción de Laue) ocurre cuando los rayos X, con longitud de onda comparable al espaciado interatómico, se reflejan de manera especular de los planos atómicos de la red cristalina de la muestra e interferirán constructivamente si la diferencia de las longitudes de camino entre dos ondas es igual a un número entero de longitudes de onda. Dicho de otra manera, se debe cumplir que [14]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

en donde d_{hkl} corresponde a la distancia interplanar entre átomos vecinos de la red cristalina, mientras que θ y λ corresponden al ángulo y la longitud de onda incidentes respectivamente, y n es un número entero. Esta Ecuación sólo se satisface para longitudes de onda en donde $\lambda \leq 2d$ y constituye una consecuencia de la periodicidad de la red.

Típicamente, para adquirir un difractograma se realiza un barrido de 2θ y θ de forma coordinada en donde se va adquiriendo la intensidad del haz difractado en función del ángulo 2θ . La interferencia constructiva generada por los planos atómicos de la red cristalina estudiada dará como resultado picos de máxima intensidad que vendrán

¹⁴Radiación electromagnética ionizante de alta energía (100 eV - 100 keV), con longitudes de onda del orden de 10 a 0.01 nm.

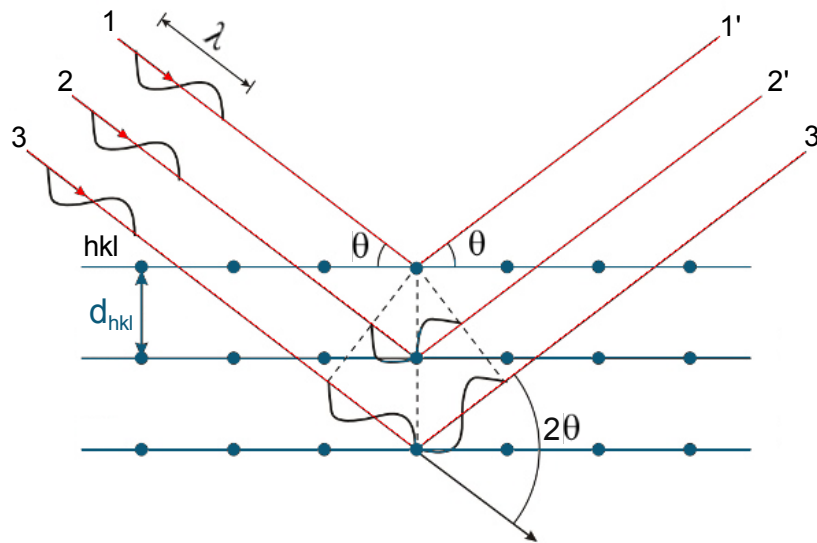


Figura 3.8: Reflexión de rayos X en los planos atómicos según la ley de Bragg. Cuando el haz incidente cumple la condición de Bragg se produce interferencia constructiva.

determinados por la Ecuación (3.1).

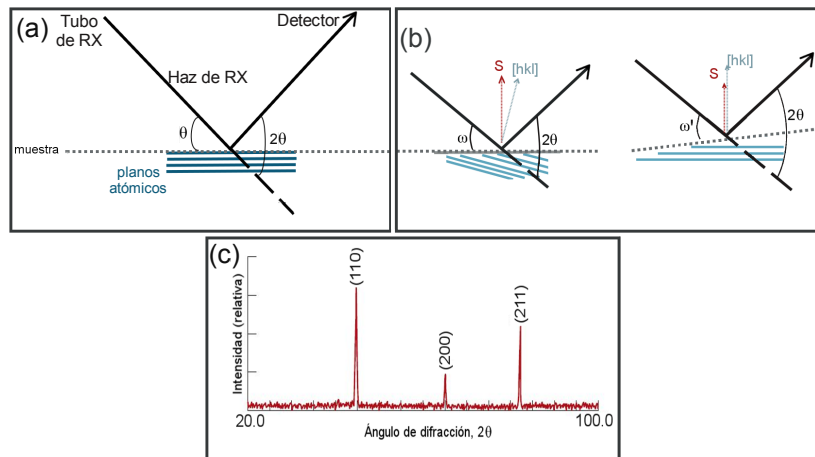


Figura 3.9: En la figura de la izquierda, (a), se esquematiza cómo opera un barrido simétrico $\theta - 2\theta$. A la derecha, en (b) se muestra cómo funciona una curva de hamacado (*rocking curve*), en donde se deja fijo 2θ y se varía ω inclinando la muestra de estudio para hallar posibles desalineaciones entre los planos atómicos $[hkl]$ y el vector de difracción S . En la Figura inferior, (c), se presenta un difractograma típico para una muestra de hierro (Fe), con sus respectivos planos atómicos indexados en los picos de intensidad.

Es una práctica común que se realicen curvas de hamacado o *rocking curves* en la muestra para mejorar la orientación de la misma con respecto a la condición ideal de Bragg. Esto se realiza manteniendo fijo un valor de 2θ (donde debiera aparecer la reflexión) y hacer un barrido en ω (ángulo de incidencia) adquiriendo la distribución de intensidades. En este caso, cuando la intensidad sea máxima se tendrá la orientación cristalográfica de la muestra texturada y de acuerdo a este ángulo se puede deducir un “*offset*” para corregir el barrido $\theta - 2\theta$ del difractograma.

En esta tesis se utilizó extensamente la técnica de difracción de rayos-x para obtener el parámetro de red de *targets* y muestras, además se utilizó para observar cualitativa y cuantitativamente la calidad del depósito de las muestras estudiadas. La información sobre la dirección de crecimiento y tipo de cristal (monocristal o policristal) es fácilmente extraída de un difractograma $\theta - 2\theta$. Mediciones de curvas de hamacado (RC) también fueron rutinariamente realizadas. Finalmente, también se realizaron difractogramas a las multicapas, permitiendo corroborar el período de superred para cada muestra, entre otras cosas. Para la caracterización de las muestras se utilizó principalmente un difractómetro Philips PW-1700 de tubo de rayos X con ánodo de cobre ($\lambda = 0,15418$ nm), 40 kV y 50 mA de tensión y corriente de trabajo. Algunas mediciones también fueron realizadas en otro difractómetro PANalytical Empyrean con tubo de rayos X de cobre que opera a 45 kV y 20 mA de tensión y corriente respectivamente.

3.2.3. Reflectividad, XRR

La reflectividad de rayos X (*X-Ray Reflectivity*, XRR) es una técnica muy utilizada para la medición de espesores delgados (*films*) y la configuración de medición es muy similar a la descrita en la Subsección anterior (3.2.2) pero a ángulos muy pequeños, normalmente comprendido entre $0.3^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$. Esto cambia la naturaleza de la interacción de los rayos X con el material estudiado (teoría óptica). Esta técnica básicamente consiste en la reflexión especular de un haz de rayos X de una superficie plana (muestra), en donde se mide la intensidad de los haces reflejados. Si la superficie no es perfectamente plana, los haces reflejados se desviarán de lo predicho por la teoría, de lo cual resulta un análisis cuantitativo de la rugosidad interfásial. Para *films* (no muy gruesos) también es posible deducir su espesor y densidad a partir de picos periódicos de intensidad reflejada, denominados franjas de Kiessig (*Kiessig fringes*, del inglés) [97].

La intensidad de un haz difractado (a través del *film*) será proporcional al cuadrado de la amplitud del factor de estructura unidimensional, $|K_g|^2$, que a su vez es proporcional al coeficiente de Fourier, ρ , de la expansión en serie de Fourier de la densidad electrónica [53]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_g \rho_g e^{-i\vec{g} \cdot \vec{r}}, \quad (3.2)$$

aquí ρ_g corresponde a la densidad electrónica, mientras que \vec{g} y \vec{r} corresponden a vectores de la red recíproca y real respectivamente. En este caso, $\vec{g} = 0$, por lo que la intensidad del haz reflejado se encuentra relacionada con la densidad electrónica media. Esto permite el estudio de *films* amorfos (sin estructura cristalina), sin embargo, a su vez el haz no brinda ninguna información cristalográfica del material estudiado.

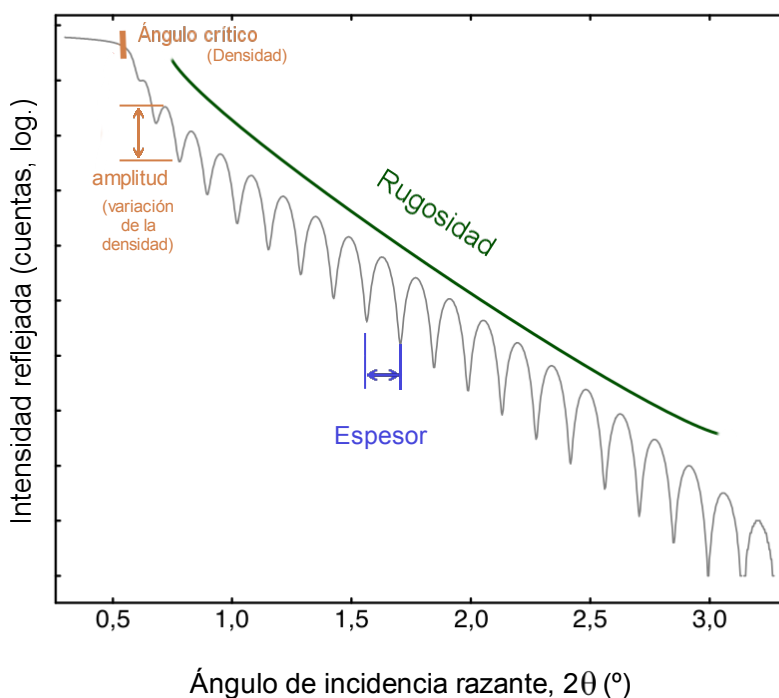


Figura 3.10: Gráfica de intensidad vs ángulo de incidencia del haz para experiencias de XRR. Simulación en software X'pert de una película delgada (de platino) de la cual se puede deducir la rugosidad, densidad y espesor del *film*. Se logra apreciar claramente la periodicidad de los *Kiessig fringes*.

En el trabajo doctoral se llevaron a cabo mediciones de reflectividad principalmente en tricapas y bicapas de compuestos FM/FE para la corroboración de espesores, observación de rugosidades en las interfases, y cálculo de densidad de los sistemas. De esta manera es posible verificar si el depósito del material se llevó a cabo correctamente, además de permitir obtener evidencia sobre la interdifusión (hibridación) y otros efectos afines. Las mediciones de reflectividad de rayos X se llevaron a cabo en el equipo PANalytical Empyrean del laboratorio de Ciencia de Materiales del Centro Atómico de Bariloche, ya mencionado en la Subsección 3.2.2.

Algunos conceptos teóricos

Como se dijo, esta técnica analítica, de sensibilidad superficial y ampliamente utilizada en la caracterización de *films* y multicapas, hace uso del efecto de la reflexión total externa y la teoría óptica de los rayos X que atraviesan materiales de índices de refracción distintos.

En estos experimentos las mediciones ocurren cerca del ángulo crítico, en donde se produce el efecto de reflexión total¹⁵. Bajo de este valor, los rayos X apenas penetran

¹⁵En caso de los rayos X, ésta se produce al pasar de un medio de menor índice de refracción a uno

algunos nanómetros de la muestra, pero para valores por sobre el ángulo crítico la penetración aumenta drásticamente y se puede observar en la caída de intensidad de las curvas de RRX. En las interfases cambia la densidad electrónica¹⁶, lo cual produce un cambio en la transmisión de los rayos X que a su vez provoca que una parte del haz de rayos X se refleje. La interferencia de haces de rayos X parcialmente reflejados¹⁷ produce el patrón oscilatorio característico de las experiencias de reflectividad y cuya firma se relaciona directamente con los parámetros de la(s) capa(s) de la muestra, es decir, con espesor, densidad y rugosidad superficial e interfaseal. Sin embargo, es completamente insensible a la estructura cristalina de los materiales constituyentes.

La densidad de los materiales viene determinada por el ángulo crítico (normalmente entre $\theta = 0.2^\circ - 0.5^\circ$), pero por sobre este valor la reflexión de las distintas interfases interfieren entre sí y generan las franjas de interferencias (*Kiessig fringes*). El período de las franjas y la caída de la intensidad se relacionan con el espesor y rugosidad de la(s) capa(s). El rango típico de medición en θ para la experiencia de reflectividad es de entre 0 y 5° . El modo de operación, al igual que en difracción de alto ángulo, asegura que el ángulo de incidencia sea siempre la mitad del ángulo de difracción, $\theta/2\theta$. En el anexo A se describen las ecuaciones que determinan las características de las muestras.

3.2.4. Microcopía electrónica de barrido y transmisión

La microscopía electrónica surge como necesidad en la caracterización de nanoestructuras, es decir, estructuras que van desde unos cuantos nanómetros a varios cientos de nanómetros. La microscopía óptica, o un instrumento focal prototípico que utiliza luz visible focalizada para ampliar la resolución humana, tiene entre 200 a 400 nm de máxima resolución obtenible, dada por la longitud de onda de la luz [53]. De esta manera, la mayoría de las caracterizaciones de la nano-escala no pueden llevarse a cabo por este tipo de microscopios. En contraste, los microscopios electrónicos, que operan con electrones, pueden alcanzar longitudes de onda de hasta algunos cientos de pico-metros y operan usualmente en resoluciones de algunos nanómetros¹⁸.

Los microscopios electrónicos, en términos generales, constituyen equipos capaces de focalizar, mediante juegos de lentes electromagnéticas, un haz de electrones que incidirá sobre la muestra a estudiar y detectará a los electrones resultantes de dicha interacción. Los microscopios electrónicos se pueden clasificar principalmente en: Microscopios Electrónicos de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) y Microscopios Electrónicos de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM).

mayor, inversamente a lo que ocurre para el espectro visible.

¹⁶La densidad electrónica está relacionada con el índice de refracción.

¹⁷Los haces transmitidos también interfieren entre sí, pero no son cuantificados por el detector.

¹⁸En el caso de los microscopios electrónicos la limitación en resolución no radica en la longitud de onda de los electrones, sino que principalmente en las aberraciones de las lentes electromagnéticas que

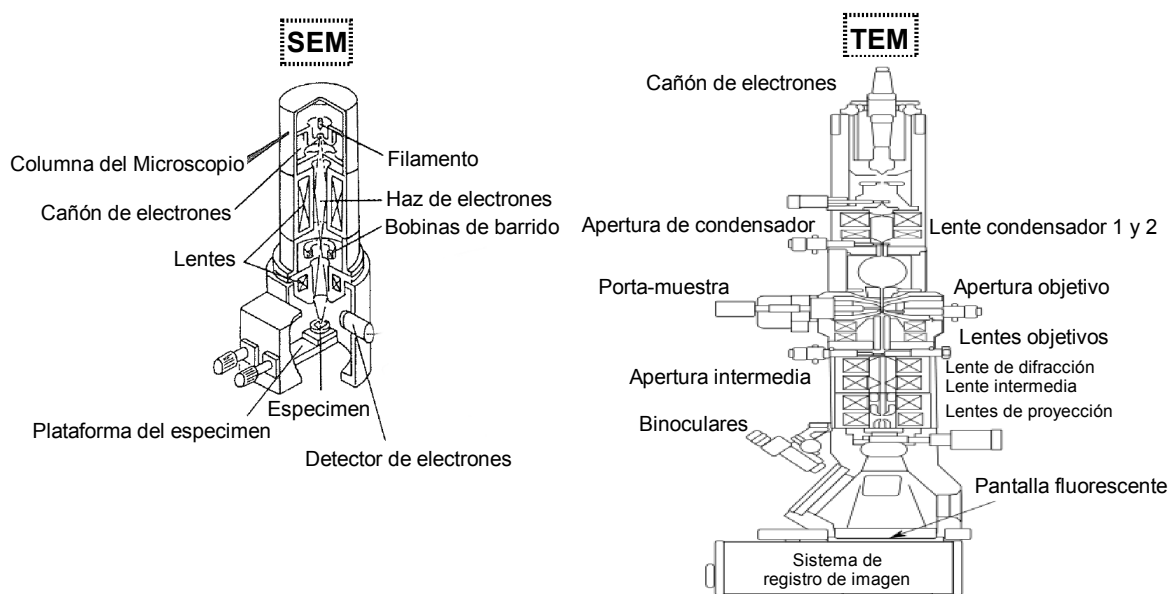


Figura 3.11: Esquemas correspondientes a un equipo SEM (izquierda) adaptado de [98] y a un equipo TEM (derecha) adaptada de [99].

Microscopio electrónico de barrido, SEM

Los microscopios SEM producen imágenes de alta resolución de las superficies de muestras al utilizar la interacción electrón-átomo como medio de medición mientras se barre la superficie con un haz de electrones focalizado. Este tipo de microscopios pueden llegar a alcanzar resoluciones ~ 1 nm, dependiendo del equipo utilizado [100]. Los electrones que inciden sobre la muestra son acelerados por un campo eléctrico, generado por una diferencia de potencial, logrando que se comporten como ondas. Los electrones al interactuar con la materia en estudio generan una amplia gama de partículas y ondas; entre ellos rayos X, electrones Auger, electrones secundarios, etc. Normalmente se utilizan los electrones secundarios en la generación de imágenes en un SEM. Estos equipos poseen una gran profundidad de campo, que les permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. Normalmente las muestras aislantes se suelen recubrir con oro u otro material metálico, puesto que de otra manera se acumulan cargas en la superficie y los electrones del haz de barrido comienzan a ser repelidos¹⁹.

Para las mediciones de las muestras se utilizó un SEM FEI Nano SEM230 que se encuentra en el laboratorio de Ciencia de Materiales del Centro Atómico de Bariloche²⁰.

focalizan el haz de electrones.

¹⁹Alternativamente, un operario experimentado en estos equipos, puede jugar disminuyendo la tensión de medición para evitar la acumulación de cargas y medir los especímenes sin recubrimiento metálico.

²⁰El autor agradece a Virginia Tognoli por la medición de las muestras, utilizando el microscopio SEM.

Microscopio electrónico de transmisión, TEM

El funcionamiento de un microscopio TEM es similar al de un SEM en el sentido de la producción del haz de electrones y la electrónica de control, sin embargo, son considerablemente distintos en cuanto a la física de interacción que miden ambas técnicas. En un TEM las muestras deben ser extremadamente delgadas puesto que se requiere que el haz de electrones atraviese la muestra en estudio. Los electrones transmitidos, que interaccionaron con la materia, son colectados y detectados por un conjunto de lentes (electromagnéticos) y detectores que se ubican posteriormente a la muestra. Los electrones generados por el equipo TEM (usualmente por filamento de tungsteno), en principio también formarán una especie de “gota de agua” en la interacción con la muestra, pero debido al bajo grosor que deben atravesar los electrones, ésta interacción prácticamente no ocurre y las contribuciones de electrones secundarios, retrodispersados, etc. se pueden considerar despreciables [53, 98]. Por su parte, los electrones que atraviesan la muestra se pueden difractar y generar interferencia; por lo cual esta técnica es capaz de reproducir un patrón de difracción, que contiene información cristalográfica, junto con el arreglo atómico de la muestra.

Para el montaje de muestras en los equipos TEM, se requirió que las muestras fuesen previamente reducidas en espesor y tamaño por medio de un equipo FIB (*Focus Ion Beam*) para que los espesores de las mismas no superasen los 50 nm, de forma que el haz de electrones las pudiese atravesar. Posteriormente se montan en un porta-muestras especializado y se sigue el protocolo de medición.

El objetivo de medir las superredes consistió en la obtención de imágenes y valores certeros en cuanto a la periodicidad de las capas, número de las mismas, interdifusión de las interfases, observación de la estructura cristalina, entre otras. Para la caracterización de muestras se utilizó un equipo Philips CM200 UT que se encuentra disponible en el laboratorio de Ciencia de Materiales del Centro Atómico de Bariloche²¹.

3.2.5. Magnetómetros

Los magnetómetros constituyen instrumentos que miden las propiedades magnéticas de determinadas muestras. En esta Subsección se describirá brevemente las técnicas de caracterización magnética que fueron utilizadas: Magnetómetro VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) y magnetómetro SQUID (*superconducting Quantum Interference Device*). Principalmente se utilizó el magnetómetro SQUID, discriminando la utilización de uno por sobre el otro de acuerdo a una mayor sensibilidad y campo aplicado.

²¹El autor agradece a los usuarios habilitados Mara Granada y Sergio Soria por la medición de las muestras en el microscopio TEM.

Magnetómetro VSM

Un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) es un equipo que caracteriza magnéticamente las muestras estudiadas, siendo capaz de medir la magnetización (momentos magnéticos por unidad de volumen) en función de múltiples parámetros (campo, temperatura, ángulo, etc.) a partir de la inducción de un voltaje (fem) en bobinas colectoras de acuerdo a la ley de Faraday, que será proporcional al momento magnético de la muestra.

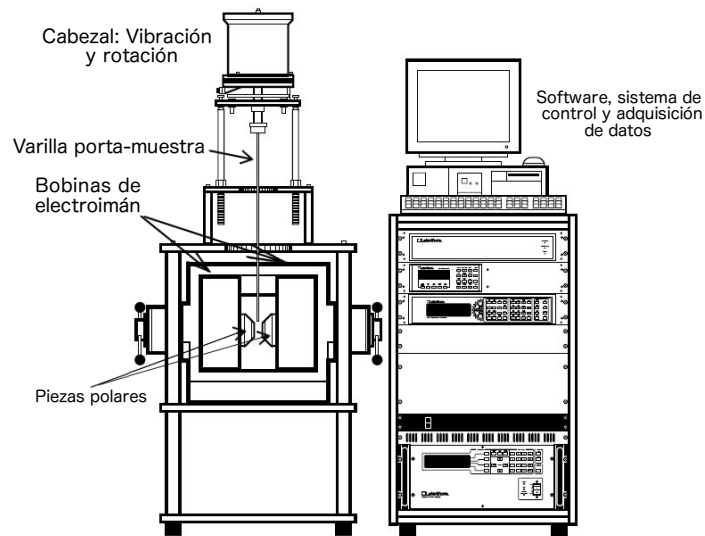


Figura 3.12: Imágen de un modelo típico de un VSM Lakeshore 7304 adaptado de [101].

El VSM, desarrollado por Simon Foner en 1959 [102], consiste en un equipo que hace vibrar por medio de un cabezal una muestra magnetizada por un campo magnético homogéneo. El cabezal del VSM usualmente es controlado por materiales piezoeléctricos para controlar la vibración con precisión, mientras que el campo magnético externo es producido por grandes electroimanes (con piezas polares) cercanos a la zona de la muestra para asegurar la homogeneidad del campo. A su vez, sobre el electroimán se sitúan las bobinas colectoras, que no son perturbadas por el campo externo uniforme, pero sí por el flujo magnético ($\Phi_B(t) = \int \vec{B}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{A}$) de la muestra que se mueve sinusoidalmente. Durante este trabajo se realizaron mediciones en un amplio rango de temperatura y campo magnético, constituyendo esencialmente mediciones complementarias a las mediciones principales (hechas en SQUID).

La mayor parte de las mediciones en este equipo fueron realizadas a 85 K, por ser una temperatura fácilmente asequible con nitrógeno líquido. Se realizaron ciclos de histéresis y mediciones angulares y algunas mediciones en función de temperatura. Las mediciones principalmente fueron utilizadas como verificación de caracterizaciones o complemento de algunas mediciones para comprobar la reproducibilidad de las muestras. Para la caracterización de las muestras se utilizó un equipo comercial VMS LakeShore 7300

con posibilidad de incorporar un crióstato *Janis* para mediciones en temperatura (4.2 a ~ 290 K²²). El electroimán alcanza campos máximos de alrededor de 10 kOe (1 T²³). El equipo cuenta con un rotador automatizado para mediciones dependientes del eje vertical (varilla porta-muestra). Además alcanza sensibilidades de 10^{-5} emu.

Magnetómetro SQUID

El equipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*)²⁴, al igual que el magnetómetro VMS, constituye un sensor de flujo magnético, pero con capacidades mayores en cuanto a su detección, típicamente con sensibilidades de entre 10^{-6} y 10^{-8} emu, sin embargo, en ocasiones dicha sensibilidad se ve parcialmente restringida por el ruido térmico en la juntura superconductora.

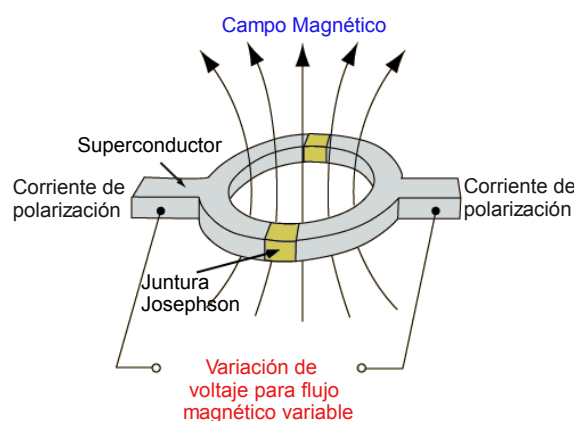


Figura 3.13: Representación del anillo superconductor junto a dos juntas Josephson (superconductor/aislante/superconductor) que permiten sensor los cambios de flujo magnético a través de un voltaje inducido.

El funcionamiento consiste en hacer pasar una muestra por una bobina tipo gradiómetro de segundo orden para la detección longitudinal mediante movimientos verticales a través de la misma. El flujo magnético de la muestra induce una corriente²⁵ en la bobina superconductora colectora, que posteriormente es procesada para interpretar la magnetización de la muestra [53, 103]. Imanes superconductores se encargan de generar altos campos que pueden llegar a 50 kOe (5 T) e incluso algunos equipos modernos logran llegar hasta 70 kOe (7 T). La temperatura de la muestra puede ser regulada mediante un flujo de helio gaseoso que ingresa por una válvula aguja en la recámara de la muestra y es controlada por una resistencia calefactora.

²²Se puede incrementar el rango desde 4.2 a 1273 K si se utiliza un horno para altas temperaturas.

²³Puede incrementarse a 2 T si se acercan y cambian las piezas polares.

²⁴En realidad el SQUID es el sistema amplificador superconductor con juntas Josephson únicamente y el equipo completo constituye un sistema "Magnetic Property Measurement System" (MPMS).

²⁵Debido al carácter superconductor de la bobina se inducen corrientes cuantizadas para un flujoide, que serán proporcionales al flujo magnético y no a la variación del flujo en el tiempo.

En el equipo SQUID se llevaron a cabo principalmente medidas de magnetización en función de campo magnético, $M(H)$, a 5 K y en función de temperatura, $M(T)$, en rango de 5-300 K. Al equipo rutinariamente se le suministra He líquido (4.2 K). Estas mediciones permitieron correlacionar las propiedades magnéticas con las distintas combinaciones de espesor FM/FE. Se utilizó un equipo comercial SQUID Quantum Design MPMS-5S en el laboratorio de Bajas Temperaturas para la caracterización de las muestras. El equipo puede variar la temperatura de la muestra en un rango de 2 K (bombeando He) hasta 400 K, y logra campos de hasta 50 kOe gracias a bobinas superconductoras. Su sensibilidad es del orden de 10^{-6} emu.

3.2.6. Equipos de transporte eléctrico

Los equipos de transporte eléctrico son sistemas diseñados para la medición de las propiedades eléctricas, normalmente de resistencia eléctrica en presencia o ausencia de campo magnético para una dada muestra. Las mediciones se realizan usualmente bajo ciertas condiciones especiales (temperatura, campo magnético, etc.) que pueden influir en las propiedades de las muestras que serán posteriormente estudiadas.

La configuración estándar de estos equipos supone conectar una muestra por medio de terminales eléctricos (electrodos) a un porta-muestra que a su vez se conectan al extremo de una varilla (lanza) metálica larga. Esta varilla se introduce en un crióstato donde se medirán las propiedades electro-resistivas, $R(T) = V(T)/I$. El extremo de la lanza queda ubicado entre las piezas polares o bobinas del imán para las mediciones con campo. Estos sistemas cuentan con calefactores que regulan la temperatura, y típicamente poseen una cavidad en donde el ingreso de gas o líquido criogénico es controlado por una válvula tipo aguja. Para el suministro de corriente se utilizan fuentes de corrientes externas y multímetros para la medición de los voltajes.

Son diversos los métodos que existen para la medición de la resistencia eléctrica de los materiales, pero los más comunes son las técnicas de medición de cuatro puntas (método Kelvin). En el método de cuatro puntas para muestras con litografía óptica se hace pasar corriente a través de la muestra por los dos electrodos más externos de la muestra y se mide la diferencia de potencial por medio de otros dos electrodos que se conectan al “camino” recorrido por la corriente (ver figura 3.4 de la Sección 3.1.2)²⁶. La configuración de medición a cuatro puntas para muestras litografiadas, al incluir los contactos de tensión en el interior del “camino” de circulación de corriente, permite eliminar tanto la contribución de los cables como la contribución de la resistencia de contacto.

En el laboratorio de Resonancias Magnéticas se puede realizar mediciones de magneto-transporte con dos equipos, un equipo de “bajos campos” capaz de realizar mediciones

²⁶Existe un método de Van der Pauw generalizado que es a seis puntas.

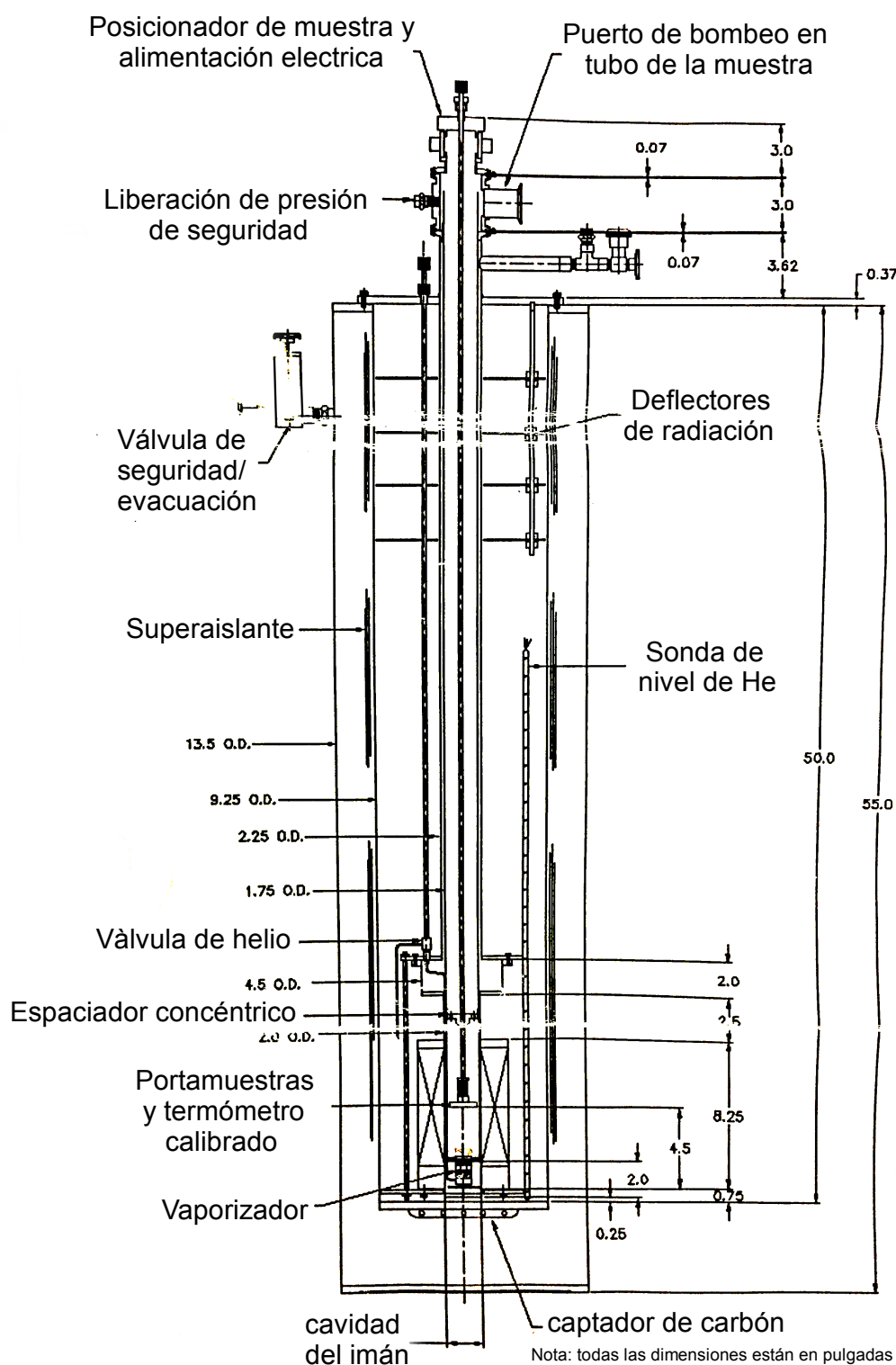


Figura 3.14: Figura esquemática de la configuración de un crióstato Janis para el equipo de 9 Teslas del laboratorio de Resonancias Magnéticas, adaptado de manual de *Janis Research Company, Inc.*

rutinarias de hasta un campo magnético de ± 10 kOe por medio de un electroimán, y es equipado con un crióstato Janis Research SVT-300 que permite trabajar con nitrógeno o helio líquido, en un rango de temperaturas de 4.2 a 300 K. El otro equipo, de “campos altos”, logra campos magnéticos de hasta ± 90 kOe utilizando un imán superconductor sumergido en helio líquido para su funcionamiento, pudiendo operar en rango de 4.2 - 300 K de temperatura de medición. En ambos casos la muestra es puesta en el extremo de una varilla o lanza que se introduce en el crióstato. Una pequeña cantidad de muestras se terminaron de medir en equipo de transporte con un crio-generador²⁷. La mayor parte de las mediciones consistieron en medidas de resistividad en función de la temperatura y en función del campo magnético. El análisis de estas medidas permitió obtener información sobre el fenómeno de magnetorresistencia en multicapas, las transiciones metal-aislante y estudiar diferentes regímenes de transporte eléctrico.

²⁷El autor agradece al usuario habilitado Ana Sarmiento, por la medición de las muestras en el equipo crio-generador.

Capítulo 4

Estructura

“If you want to find the secrets of the universe, think in terms of energy, frequency and vibration”

— Nikola Tesla, 1942

4.1. Introducción

Las propiedades estructurales son importantes no sólo para identificar y caracterizar la calidad de los compuestos, sino también porque el arreglo estructural e interacciones entre los distintos compuestos, así como la disposición de los átomos en las celdas unidad son en gran medida los responsables de la mayoría de los fenómenos observados, y en particular se encuentran fuertemente relacionados con las propiedades magnéticas y de transporte de las muestras estudiadas. Algunas de las propiedades más destacadas tienen su origen en efectos de superficie e interfase. Si a esto se le suman los efectos del contacto directo entre dos compuestos diferentes, y que afectan las propiedades fisico-químicas del conjunto, se tendrá una compleja red de interacciones estructurales que afectan de manera, muchas veces insospechada, a todo el sistema. A modo de ejemplo, podemos mencionar los efectos de interfase entre un material magnético y un no-magnético que podrían resultar en un efecto adicional sobre las propiedades magnéticas del primero (capa muerta, disminución o incremento de T_C , etc.). De igual manera el efecto de las tensiones debido al *mismatch* puede repercutir en una variación de las anisotropías magnéticas, que a su vez podrían alterar el campo coercitivo del material magnético; y así se pueden mencionar varios casos siguiendo la misma línea de interés. De esta manera el estudio de las propiedades estructurales de los sistemas se realizó dentro del contexto de los objetivos principales propuestos para el trabajo doctoral, hallándose íntimamente relacionado con las propiedades más destacadas de nuestro sistemas en base a manganitas.

A continuación se muestra el análisis estructural exhaustivo, llevado a cabo durante el trabajo doctoral, en las muestras multicapas por medio de diferentes técnicas de caracterización estructural: XRR (X-Ray Reflectometry), AFM (*Atomic Force Microscopy*), CAFM (*Conductive Atomic Force Microscopy*), XRD (*X-Ray Diffraction*) y TEM (*Transmission Electron microscopy*).

4.2. Reflectometría de rayos X

Muchas de las aplicaciones con películas delgadas requieren de espesores finitos, precisos y bien definidos con interfases abruptas. Esto es, porque los efectos de dichas aplicaciones pueden depender del espesor de las capas. Por lo tanto, incertezas en el espesor de las mismas pueden resultar en efectos distintos a los deseados. De igual manera, una alta tasa de rugosidad superficial e interfásial puede conllevar a una propagación de defectos o disminución de la coherencia cristalina, que terminarán afectando el desempeño del dispositivo en cuestión. En este sentido la técnica de reflectometría de rayos X (RRX) es una herramienta poderosa en la detección de dichas fallas y en la caracterización de propiedades ópticas, tales como espesor, densidad y rugosidad, mientras permanece como una caracterización no destructiva y rápida.

En la Figura 4.1 se presenta una imagen ilustrativa a tener en cuenta para los próximos análisis, con las interacciones que se producen en las experiencias de reflectometría, y que fueron descritas en la Sección 3.2.3 del Capítulo 3.

4.2.1. Simulaciones y ajustes

Como se mencionó anteriormente, en las experiencias de reflectividad, las interferencias ocurren por las ondas reflejadas en las interfases de las distintas capas (para *films* por interfase film-aire e interfase film-sustrato). Estas interferencias generarán unas oscilaciones o *Kiessig Fringes*. Las amplitudes de estas oscilaciones dependerán de las diferencias de las densidades entre film y sustrato, de manera que mientras mayor sea la diferencia, mayor será la amplitud de las oscilaciones [104].

Como se observa, en las Figuras 4.2, se representan simulaciones para *films* de LBMO y BSTO sobre STO, en diferentes condiciones de densidad, espesor y rugosidad. También se adicionan curvas de otros compuestos (aluminio y oro) depositados sobre STO a modo de comparación. En la Figura 4.2a se muestra que el ángulo crítico, $2\theta_c$, dependerá del material depositado (densidad), haciendo apreciable que para densidades mayores a las del sustrato (oro, por ejemplo) sólo se ve el ángulo crítico del film, y para densidades inferiores (aluminio, por ejemplo) también sólo se observa la caída correspondiente al ángulo crítico del film¹. También es evidente un cambio en la am-

¹La caída del sustrato no se observa para densidades menores al sustrato pues no cumple la con-

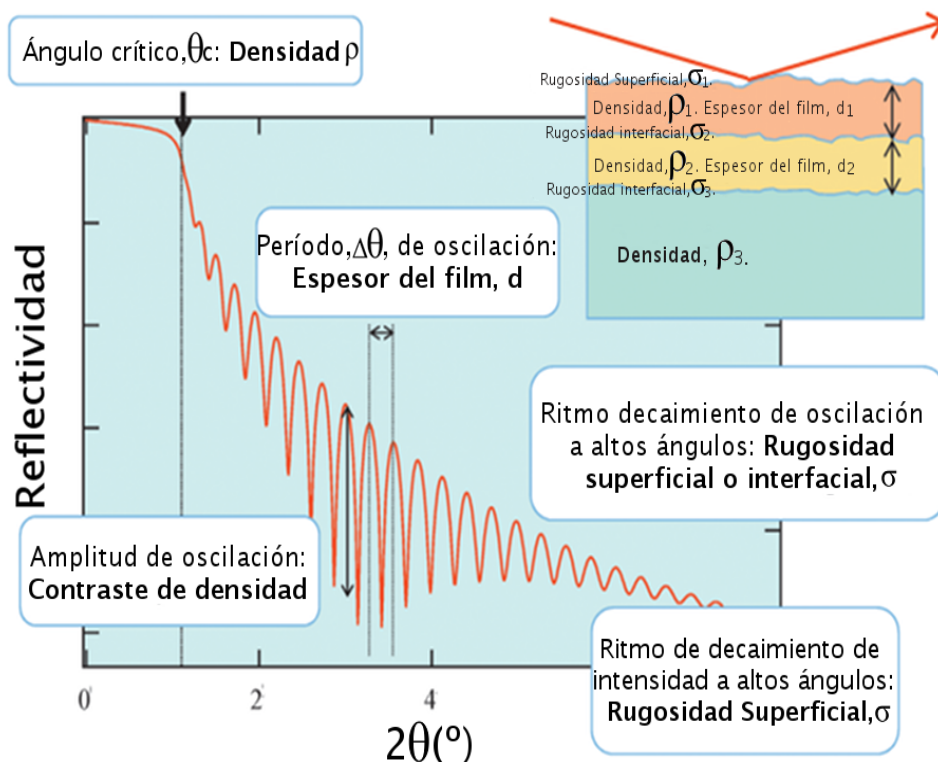


Figura 4.1: Ilustración de una experiencia de reflectividad de rayos X, con información detallada sobre el origen del comportamiento de la curva. Imagen adaptada de [104].

plitud de la oscilación, según la diferencia de densidad con respecto al sustrato. En 4.2b se muestra que el espesor es completamente dependiente de la separación de las oscilaciones, cuya amplitud depende (en este caso de rugosidad nula) sólo del cambio de densidad respecto al sustrato. En las Figuras 4.2c y 4.2d se compara la rugosidad según el compuesto, observándose cambios drásticos de comportamiento cuando hay rugosidad en el film y baja rugosidad del sustrato. Sin embargo, cuando hay rugosidad dominante en el sustrato se aprecia una disminución significativa de la amplitud de las oscilaciones (prácticamente se hace nula), como se puede evidenciar de las curvas marrón y azul de las Figuras (c) y (d), respectivamente.

En la Figura 4.3 se representa la curva simulada ajustada a la curva experimental de la bicapa [LBMO32nm/BSTO4.5nm], entregando valores de espesor, rugosidad y densidad. El ajuste parece seguir de manera bastante fiel el mismo comportamiento que los datos experimentales, por lo cual es probable que las estimaciones tengan cierta rigurosidad en cuanto a los valores reales². El valor de capa de LBMO entregado, 33 nm, es coherente con la velocidad de depósito calculada para el *target* de LBMO,

dición de reflexión total en rayos X.

²Sin embargo, siempre es posible que los ajustes hayan caído en un mínimo local y los valores de espesor, rugosidad y densidad no sean los correctos. Estos resultados siempre deben ser tomados con “pinzas”.

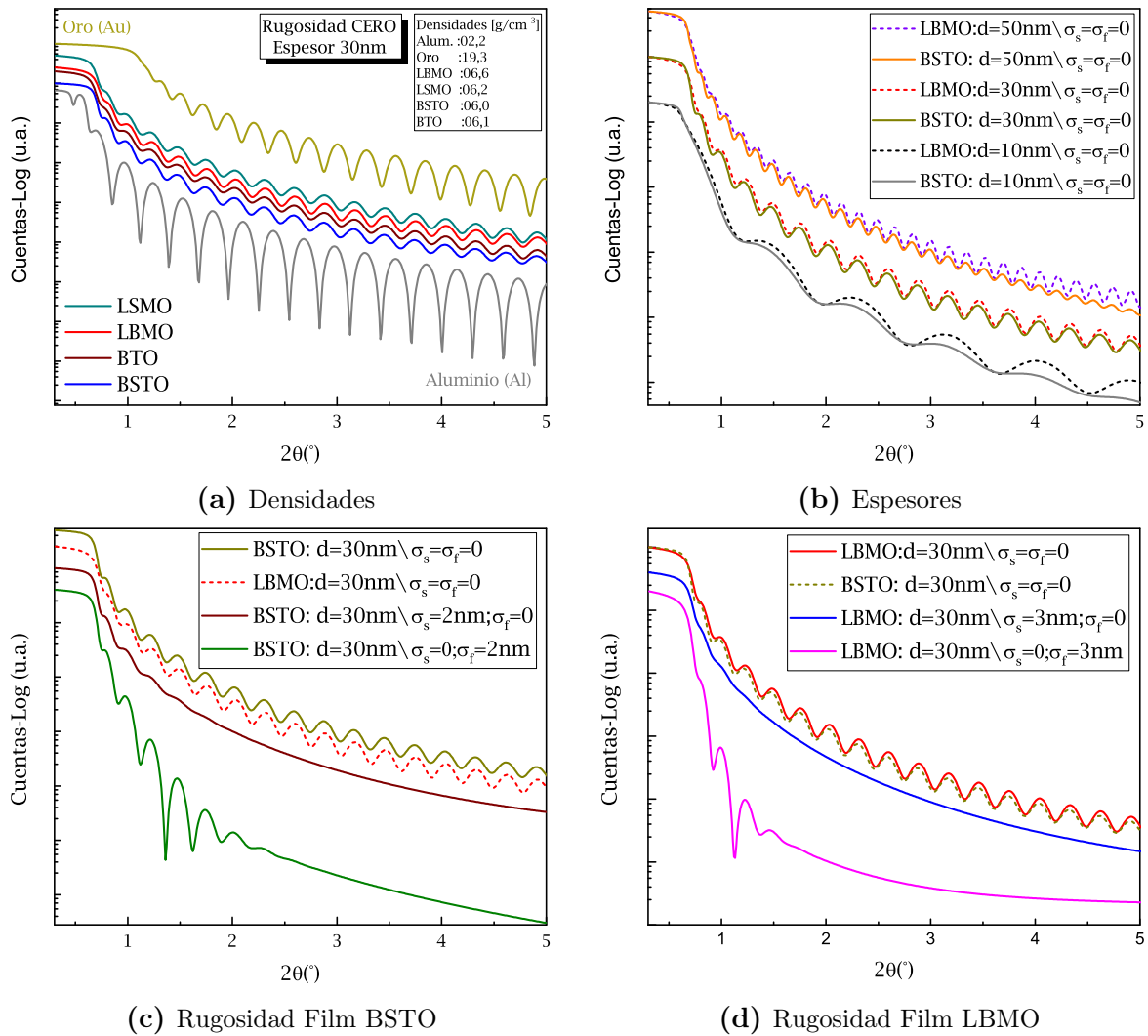


Figura 4.2: Simulaciones realizadas en software “X’pert Reflectivity” para películas delgadas de diferentes compuestos depositadas sobre STO . Las curvas fueron desplazadas en intensidad.

mientras que el valor de 3.45 nm entregado por la simulación para el BSTO se encuentra ligeramente por debajo del valor nominal estimado (~ 4.5 nm), posiblemente debido a que el *target* tuvo un retraso para entrar en el régimen normal de depósito de material. Las rugosidades parecen coherentes con lo observado en las simulaciones de la Figura 4.2, mientras que las densidades de los compuestos se encuentran ligeramente cambiadas respecto a sus valores teóricos.

De igual manera, el contraste entre las densidades de los materiales (compuestos) de la heteroestructura y el sustrato serán proporcionales a la amplitud de los picos de superred. En una curva de reflectividad para multicapas, aparecerán picos de superred (usualmente picos más intensos) que vienen determinados por la periodicidad de la super-estructura. La separación entre dichos picos guarda relación con el espesor de la bicapa en una superred, mientras que las oscilaciones contenidas entre dichos picos determinarán el espesor total de la multicapa y la cantidad de dichas oscilaciones

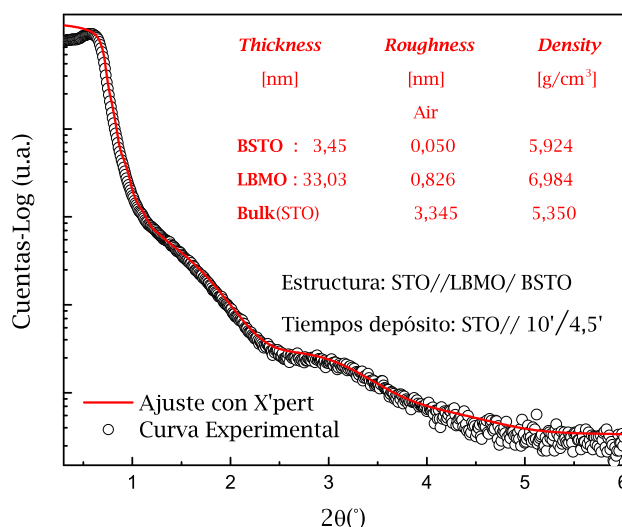


Figura 4.3: Curvas de intensidad en función del ángulo 2θ para una muestra bicapa [LBMO32nm/BSTO4,5nm], con 32nm de capa de LBMO y 4,5nm de capa de BSTO. Se presenta junto a su respectivo ajuste (línea continua) por software.

determinan el número de períodos de la muestra.

Muestra	Espesor (nm)		Rugosidad (nm)			Tiempo depósito (s)	
	BSTO	LBMO	STO	BSTO	LBMO	BSTO	LBMO
Bicapa (a)	27.2±2.9	1.7±0.3	2.90±1.90	2.30±1.10	1.14±1.03	1800±5	36±5
Bicapa (b)	27.8±1.4	2.5±0.5	0.40±0.04	0.10±0.03	0.6±0.02	1800±5	54±5
Bicapa (c)	36.3±5.5	4.0±0.2	0.01±0.01	0.01±0.01	1.0±0.03	1800±5	72±5

Tabla 4.1: Tabla estadística de espesores y rugosidad, extraídas de las curvas de la Figura 4.4, para las bicapas LBMO/BSTO.

En cuanto a los resultados experimentales, la Figura 4.4 muestra curvas de reflectividad de bicapas y tricapas (símbolos vacíos) junto a sus ajustes³ (líneas continuas azul y roja) y tiempos de depósito. De los ajustes se pudo estimar las velocidades de depósito de los compuestos, de acuerdo a lo reportado para las tablas 4.1 y 4.2 para bicapas y tricapas, respectivamente. A partir de las tablas de datos de bicapas, 4.1, y tricapas, 4.2, se obtuvo ritmos de depósito promedios de $1,0 \pm 0,1$ nm/min y $3,5 \pm 0,5$ nm/min para BSTO y LBMO respectivamente. Estos valores fueron relativamente consistentes con lo hallado mediante escalones medidos por AFM y que se usaron como patrón en los depósitos. Por otro lado, se observó que los valores de BSTO resultaron bastante homogéneos, mientras que los de LBMO variaron significativamente para espesores muy delgados. En este último se contempla que sea posiblemente por las incertezas experimentales del depósito mismo o un mínimo local del ajuste que no refleje fielmente

³Se agradece a Henry Navarro por la ayuda en el manejo de software y ajuste de muestras.

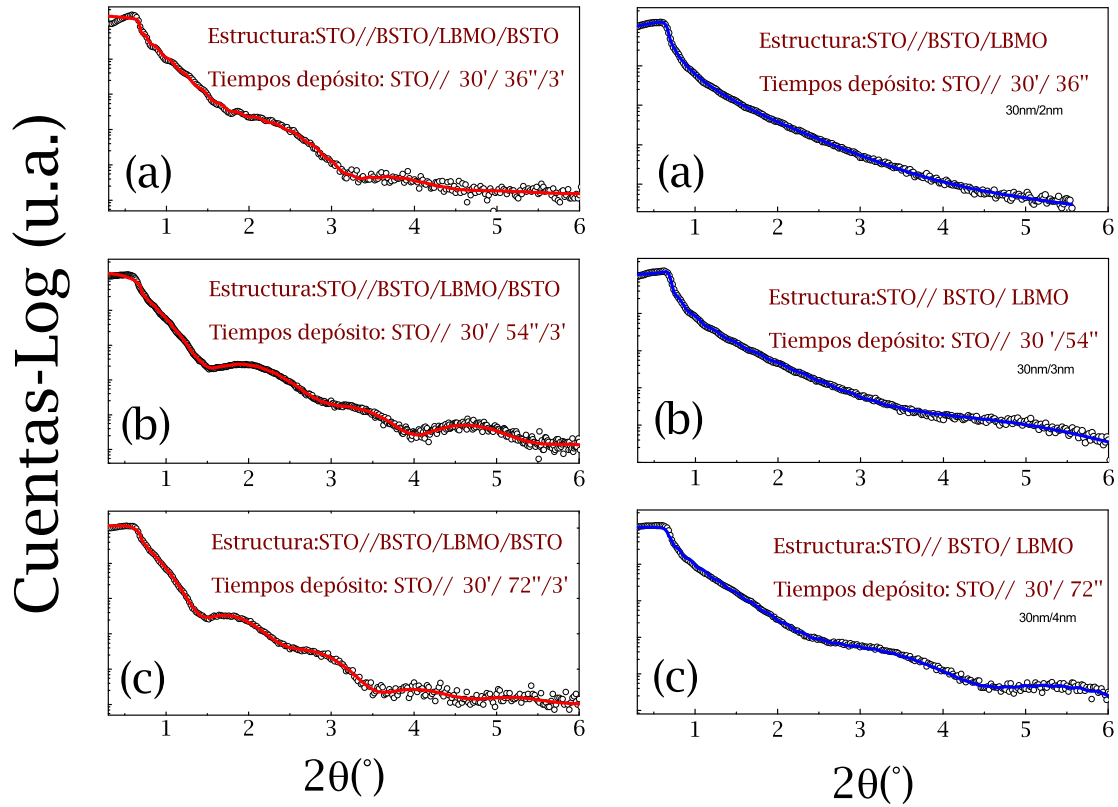


Figura 4.4: Curvas experimentales (círculos) y ajustes (líneas) de muestras tricapa y bicapas de compuestos LBMO y BSTO. Las muestras en la columna izquierda (con ajustes en rojo) corresponden a muestras tricapas, y las de la columna derecha (con ajustes en azul) a muestras bicapas.

el espesor. Se verificó que la rugosidad de los sustratos es baja⁴, $\sigma_{\text{media}} \sim (0.3 \pm 0.2)$ nm.

Los ajustes permitieron, también, tener una idea del perfil de rugosidades de las muestras. En la Figura 4.5 se presentan cuatro modelos de multicapas, con diferentes distribuciones de rugosidad. En el modelo (a) no hay relación alguna entre las rugosidades de cada capa, en el (b) ocurre un incremento de la rugosidad a medida que se depositan más capas, en el (c) ocurre al revés, un suavizamiento de las capas con

Muestra	Espesor (nm)				Rugosidad (nm)				Tiempos (s)
	BSTO(1)	LBMO	BSTO(2)	STO	BSTO(1)	LBMO	BSTO(2)	BSTO(s)/LBMO(s)/BSTO(s)	
Tricapa (a)	31.8±1.7	3.0±0.6	2.8±0.3	0.70±0.04	0.50±0.02	0.40±0.04	0.50±0.02	1800/36/180	
Tricapa (b)	33.1±1.0	3.2±0.2	3.4±0.1	0.20±0.01	3.30±0.30	1.60±0.10	0.60±0.03	1800/54/180	
Tricapa (c)	29.0±4.2	4.2±0.2	3.5±0.1	0.40±0.02	0.50±0.20	0.60±0.02	0.30±0.02	1800/72/180	

Tabla 4.2: Tabla estadística de espesores y rugosidad, extraídas de las curvas de la Figura 4.4, para las tricapas BSTO/LBMO/BSTO sobre sustrato de STO. En la última columna (“Tiempos”) se presenta el detalle de los tiempos de depósito en segundos para configuración BSTO(inferior)/LBMO/BSTO(superior).

⁴Se desestimó bicapa (a), pues la escasez de oscilaciones no permite determinar con precisión los espesores y se puede estar sobrestimando la rugosidad del sustrato.

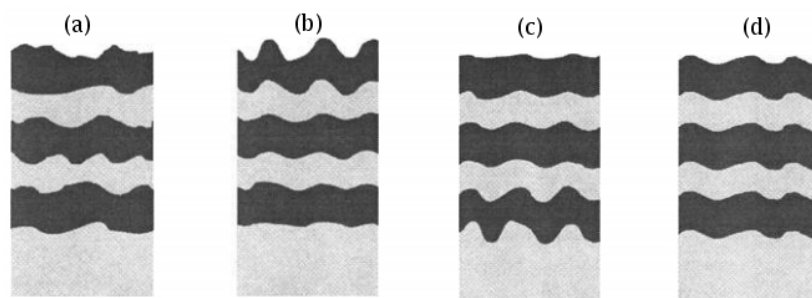


Figura 4.5: Imágenes representativas de los posibles modelos de propagación de rugosidad a través de la interfase: (a) Sin reproducibilidad vertical, (b) Incremento de la rugosidad, (c) Disminución de la rugosidad o suavizamiento, y (d) Duplicación idéntica. Imagen adaptada de [105].

respecto a la primera y en la (d) una coherencia total entre las capas, reproduciendo en cada capa la rugosidad de la anterior. Ahora bien, en lo concerniente a la rugosidad de las bicapas y tricapas, en primera instancia no se aprecia ninguna interrelación entre la rugosidad y espesor de cada capa, así como tampoco entre rugosidad y el tipo de muestra (bicapa o tricapa). De hecho, parecieran ser valores de rugosidad bastante aleatorios y dependientes de cada depósito en particular. De acuerdo a esto, y según los modelos de rugosidad presentados en la Figura 4.5, se puede deducir que el modelo (a), de no-reproducibilidad vertical se ajusta a los valores observados. Sin embargo, teniendo en cuenta otros resultados estimados mediante AFM y DRX, que se mostrarán más adelante, hace pensar que el ajuste de rugosidades no es completamente confiable⁵. Es más, en las próximas Subsecciones se presentan indicios de que los valores de rugosidad pueden tener dependencia con el espesor y relacionarse con parámetros iniciales de depósito (limpieza del sustrato, pureza de la cámara de depósito, etc.).

Muestra	Espesor (nm)			Rugosidad (nm)			Densidad (g/cm ³)			Tiempos (s)
	LBMO	BSTO-BTO	STO	LBMO	BSTO-BTO	STO	LBMO	BSTO-BTO	LBMO/BSTO-BTO	
Multicapa1	7.9±0.1	2.7±0.1	1.9±1.2	2.3±1.1	2.7±0.6	5.9±1.3	6.0±0.1	5.8±0.2	150±5/180±5	
Multicapa2	6.6±0.4	2.9±0.3	2.0±0.9	0.6±0.2	2.7±0.5	5.3±1.7	6.5 ±0.2	6.3±0.1	130±5/180±5	

Tabla 4.3: Tabla estadística (espesor, rugosidad y densidad) de multicapas basadas en BTO, Multicapa1-[LBMO8nm/BTO3nm]x11, y basadas en BSTO, Multicapa2-[LBMO7nm/BSTO3nm]x11.

Para completar el estudio de reflectometría, se vuelve interesante observar las simulaciones de las multicapas, tal como se muestran en las Figuras 4.6. En los ajustes de multicapas, se entrega mucha información de cómo se va “estructurando” la muestra durante el depósito. Algunos *softwares*, como *X’pert Reflectivity* de *Panalytical*, permiten incorporar fluctuaciones lineales de densidad, espesor y rugosidad a la simulación, es decir, pequeñas variaciones en estos parámetros que debiesen ser iguales en cada período, pero que no se logra en multicapas reales. Estas fluctuaciones de espesor cons-

⁵En ocasiones puede que el bajo contraste de densidades quite precisión a la predicción de la rugosidad, mediante falsos mínimos locales.

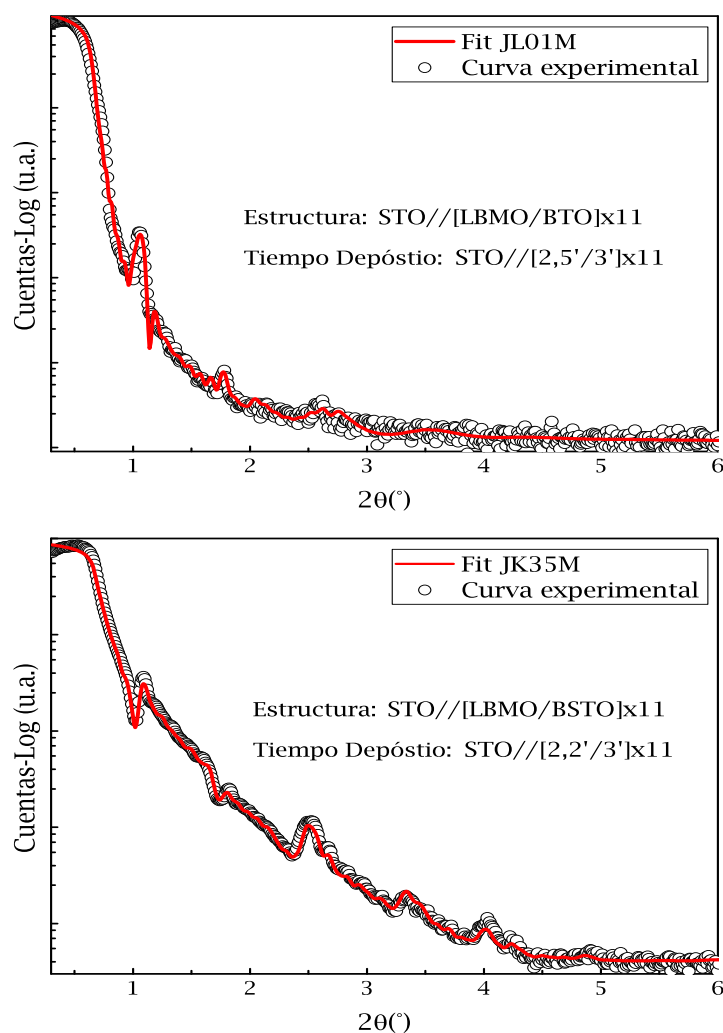


Figura 4.6: Multicapas y ajustes respectivos: Arriba para serie LBMO/BTO con espesores nominales Multicapa1-[LBMO8nm/BTO3nm]x11 y abajo para serie LBMO/BSTO con aproximadamente Multicapa2-[LBMO7nm/BSTO3nm]x11.

tituyen una comprobación directa de las pequeñas variaciones que puede experimentar un depósito de otro (ya sea por la posición respecto al cañón, variación de temperatura, etc.) incluso en condiciones periódicas (controlado por software y *step-motor*) y bajo un mismo depósito. Las fluctuaciones de espesor pudieron deberse en parte por efectos y fenómenos interfaciales. Fluctuaciones de densidad en el material pueden ser producto de alguna oscilación en temperatura o en la presión interna de la cámara, a pesar de ser configurados para permanecer constante. Finalmente la rugosidad fluctuante, puede estar indicando que el depósito de moléculas y átomos por el bombardeo iónico no sea homogéneo, sino de manera aglomerada (mesetas) y en ocasiones aleatorio. Esto quizás puede relacionarse también con la posición espacial respecto del cañón. En las multicapas de la Figura 4.6 se hallaron principalmente fluctuaciones de espesor para ambas series de muestras, basadas en BSTO y BTO.

4.3. Difracción de rayos X

Usualmente las mediciones de difracción de rayos X (DRX) constituyen las primeras mediciones que se llevan a cabo, principalmente debido a su carácter no destructivo y la gran información estructural obtenida. Esta información resulta importante para poder comprender la influencia de la estructura cristalina de las muestras en otras propiedades macroscópicas de las super-estructuras y sobre los fenómenos físicos característicos de estos compuestos. A continuación se realiza un estudio de difracción sobre las propiedades cristalinas de las muestras, tamaños del período de superred, anchos de pico de hamacado y tensiones deducidas a partir de la difracción en multicapas.

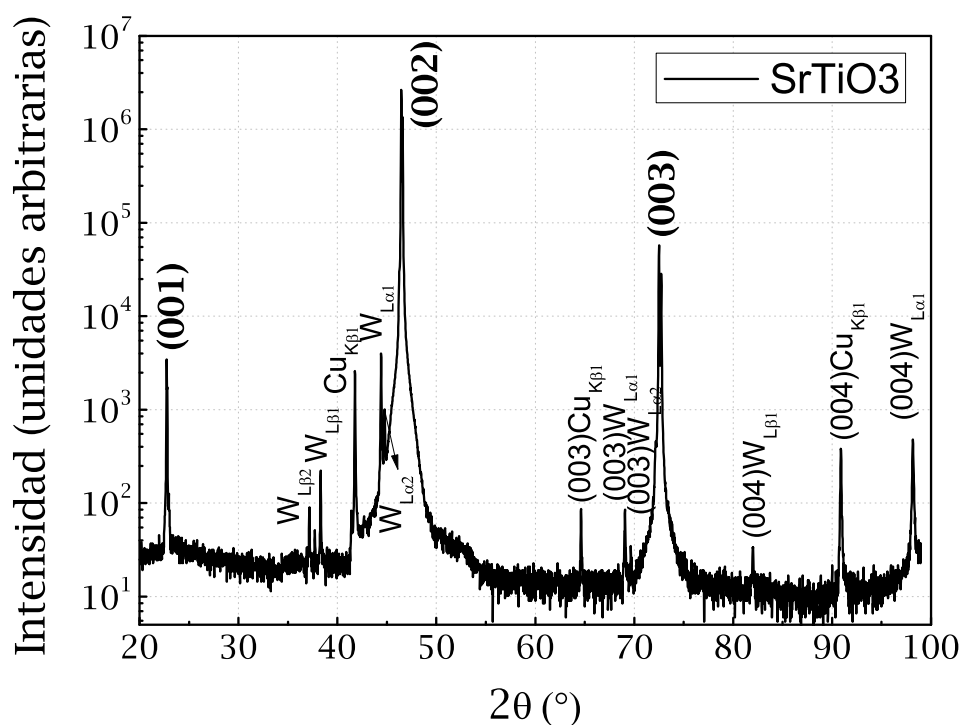


Figura 4.7: Difractograma de rayos X para un sustrato de SrTiO_3 (STO) junto a sus respectivas indexaciones. El patrón de difracción corresponde al de un sustrato nuevo y limpio de STO. Se etiquetan también las contribuciones del tungsteno (W) y $K\beta$ del Cu.

En la Figura 4.7 se presenta un patrón de difracción típico para un sustrato de STO. Los picos más intensos corresponden a orientaciones preferenciales de la familia $\langle 001 \rangle$ presentes en el sustrato monocristalino. Se indexan los planos (001), (002), y (003) para la longitud de onda del cobre (Cu) en líneas de emisión $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ ⁶. El resto de las reflexiones indexadas constituyen reflexiones de longitudes de onda cercanas a

⁶El sustrato, STO, por ser bulk y un material monocristalino presentará picos bien definidos y angostos, lo cual permite diferenciar fácilmente a $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, pero para *films* normalmente se aprecia un único pico, correspondiente al promedio ponderado de éstas: $(2K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2})/3$.

K_α que no llegan a ser eliminadas por el monocromador, como es el caso de K_β . La radiación de tungsteno (W) se produce por una contaminación con este compuesto de la lámpara generadora de rayos X.

En la tabla 4.4 se resumen todas las reflexiones para el compuesto SrTiO_3 , destacando en franjas rojas las orientaciones cristalinas correspondientes a la dirección perpendicular al plano del sustrato, en \hat{c} . Dado que el sustrato es texturado y orientado en (001), los picos de difracción de esta familia de planos (los resaltados en rojo) serán las únicas reflexiones visibles en los difractogramas de una medición $\theta - 2\theta$.

Tabla de Reflexiones											
Reflexión	$h^2 + k^2 + l^2$	$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$	$\sin\theta_{K\alpha 1}$	$\sin\theta_{K\alpha 2}$	$2\theta_{CuK\alpha 1}$	$2\theta_{CuK\alpha 2}$	F_{hkl}	$2\theta_{CuK\beta}$	$2\theta_{WL\alpha 1}$	$2\theta_{WL\beta}$	$2\theta_{CuK}$
(001)	1	3.905	0.197	0.198	22.754	22.809	$f_{Sr}-f_{Ti}+f_{Ox}$	20.543	21.793	18.911	20.381
(011)	2	2.761	0.279	0.280	32.400	32.477	$f_{Sr}+f_{Ti}-f_{Ox}$	29.212	31.012	26.869	28.980
(111)	3	2.255	0.342	0.342	39.96	40.060	$f_{Sr}+f_{Ti}-3f_{Ox}$	35.979	38.225	33.063	35.690
(002)	4	1.953	0.395	0.396	46.472	46.590	$f_{Sr}+f_{Ti}+3f_{Ox}$	41.785	44.430	38.363	41.446
(012)	5	1.746	0.441	0.442	52.345	52.482	$f_{Sr}-f_{Ti}+f_{Ox}$	46.995	50.011	43.104	46.609
(112)	6	1.594	0.483	0.484	57.787	57.939	$f_{Sr}+f_{Ti}-f_{Ox}$	51.796	55.17	47.457	51.364
(022)	8	1.381	0.558	0.559	67.826	68.011	$f_{Sr}+f_{Ti}+3f_{Ox}$	60.575	64.645	55.376	60.060
(003)	9	1.302	0.592	0.593	72.567	72.769	$f_{Sr}-f_{Ti}+f_{Ox}$	64.678	69.099	59.056	64.115
(013)	10	1.235	0.624	0.625	77.187	77.407	$f_{Sr}+f_{Ti}-f_{Ox}$	68.647	73.424	62.598	68.040
(113)	11	1.177	0.654	0.656	81.724	81.902	$f_{Sr}-f_{Ti}+f_{Ox}$	72.511	77.654	66.030	71.859
(222)	12	1.127	0.683	0.685	86.209	86.466	$f_{Sr}+f_{Ti}+f_{Ox}$	76.294	81.817	69.373	75.597
(302)	13	1.083	0.711	0.713	90.670	90.949	$f_{Sr}-f_{Ti}-f_{Ox}$	80.018	85.936	72.644	79.273
(312)	14	1.044	0.738	0.740	95.136	95.438	$f_{Sr}+f_{Ti}-f_{Ox}$	83.699	90.035	75.858	82.904
(004)	16	0.976	0.789	0.791	104.192	104.546	$f_{Sr}+f_{Ti}+3f_{Ox}$	90.998	98.253	82.162	90.096

$f_{Sr,Ti,Ox}$: Factor de forma atómico de cada elemento (estroncio, titanio y oxígeno), con $f \sim Z$ para ángulos bajos. En rojo se resaltan las reflexiones coherentes con la orientación cristalográfica del sustrato.

Tabla 4.4: Todas las reflexiones presentes en un patrón de difracción con orientaciones arbitrarias (polvo, blanco o policristal) de SrTiO_3 . En las filas rojas sólo se resaltan las reflexiones que serán visibles en un sustrato monocristalino cúbico orientado en $\langle 001 \rangle$.

En la Figura 4.8 se muestran difractogramas de blancos y de *films* para los compuestos cerámicos (BSTO y BTO) y para la manganita (LBMO). Los difractogramas de los blancos para los compuestos de las muestras brindan información de la red cristalina, en especial de los parámetros de red involucrados. Los blancos se consideran como los compuestos en estado masivo (*bulk*) y por tanto sin tensionar.

Como método de validación en la formulación de los compuestos y de los parámetros de red obtenidos, se introduce la ley de Vegard⁷. Esta relación básicamente sostiene que hay una dependencia lineal (a temperatura fija) entre la constante de red cristalina de un aleación y la concentración de los elementos constituyentes. De manera que, siendo A y B dos componentes constituyentes de $A_X B_{(1-X)}$, se tiene:

$$a_{AB} = Xa_A + (1 - X)a_B, \quad (4.1)$$

en donde a_{AB} , a_A y a_B son los parámetros de red de los compuestos $A_X B_{1-X}$, A y B respectivamente. Para validar el valor medido del parámetro de red del $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$,

⁷Cabe destacar que esta relación empírica no siempre se cumple.

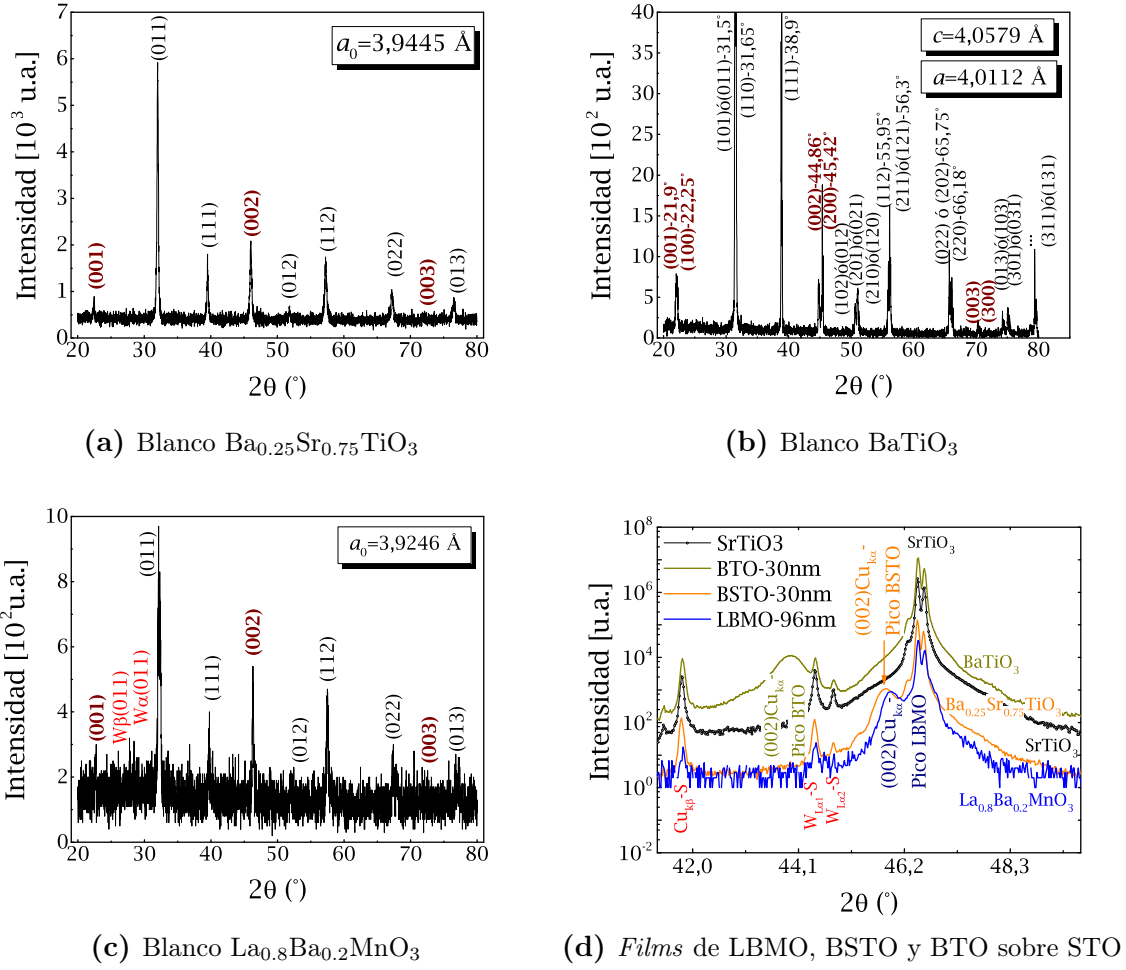


Figura 4.8: Difractograma de blancos y películas delgadas de los distintos compuestos involucrados para las muestras estudiadas.

se lo comparó con el valor estimado obtenido utilizando la Ecuación (4.1), tomando el parámetro de red del STO ($a_{\text{STO}} = 0.3905 \text{ nm}$) y el parámetro de red del BTO ($a_0 = 0.4035 \text{ nm}$). Este último se estimó tomando el promedio de los parámetros de red del eje \hat{c} (0.4058 nm) y \hat{a} (0.4011 nm). A pesar de que en una transición cúbica-tetragonal la ley de Vegard no debiese ser válida, los resultados fueron consistentes con los valores hallados por el *target* para el parámetro de red, y por tanto sirviendo como método “crudo” de corroboración para la concentración Ba y Sr en el BSTO⁸. De igual forma, si se toman los valores de literatura para el LaMnO_3 , con parámetro de red $a_{\text{LMO}} = 0.3910 \text{ nm}$ y se toma BaMnO_3 con parámetro de red $a_{\text{BMO}} = 0.4002 \text{ nm}$ ⁹, se puede estimar el parámetro de red del $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$, encontrándose también un valor similar al obtenido para este compuesto, de acuerdo a las mediciones de DRX.

⁸Se verá en las caracterizaciones por microscopía electrónica que las concentraciones son relativamente consistentes con esto.

⁹Estos valores se calcularon por la transformación pseudo-cúbica de los parámetros de red $a_{\text{hex-LMO}} = 5,53 \text{ Å}$, $c_{\text{hex-LMO}} = 13,36 \text{ Å}$ y $a_{\text{hex-BMO}} = 5,66 \text{ Å}$, $c_{\text{hex-BMO}} = 20,95 \text{ Å}$ de LMO y BMO respectivamente.

Si bien la ley de Vegard presenta inconsistencias para determinados casos¹⁰, la coherencia presentada entre los parámetros de red y concentraciones de los distintos elementos constituyentes da un buen indicio de la validez de los parámetros de red obtenidos por los difractogramas así como de las concentraciones nominalmente deseadas para los compuestos.

En la tabla 4.5 se resume información sobre el tipo de estructura y parámetros de red para los compuestos cerámicos (SrTiO_3 , BaTiO_3 , $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$) y manganita ($\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$). Esta información fue extraída de los difractogramas de los blancos (o sustrato) de dichos compuestos.

Compuesto	Estructura	$a_{\text{bulk(blanco)}}$ (nm)	$c_{\text{bulk(blanco)}}$ (nm)	a_{film} (nm)*	c_{film} (nm)
$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$	psd-cúbica**	0.3925 ± 0.0013	-	0.3907 ± 0.0007	0.3950 ± 0.0005
$\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$	cúbica	0.3945 ± 0.0010	-	0.3918 ± 0.0009	0.3962 ± 0.0008
BaTiO_3	tetragonal	0.4012 ± 0.0014	0.4057 ± 0.0007	0.3953 ± 0.0016	0.4121 ± 0.0013
SrTiO_3	cúbica	0.3905 ± 0.0001	-	-	-

*Valor obtenido a partir de c_{film} y el coeficiente de Poisson

**Estructura romboédrica con representación pseudo-cúbica.

Tabla 4.5: Tabla con información de los parámetros de red y del tipo de estructura cristalina para los compuestos involucrados: blancos, *films* y sustrato.

Para la tabla 4.5 los parámetros de red en el plano de los *films* (a_{film}) se obtuvieron a partir de la Ecuación (4.2) usando los coeficientes de Poisson reportados en la literatura [107–109] y resumidos en la tabla 4.6. Como se puede observar, el sustrato¹¹ debido a que posee un menor parámetro de red que cualquiera de los compuestos masivos (*bulk*), en principio, provocará tensiones compresivas en el plano del sustrato para la heteroestructura y por conservación del volumen inducirá deformaciones expansivas en \hat{c} para las mismas¹². Esto favorecería la transición de fases cúbicas ó pseudocúbicas a tetragonal.

Segmüller *et.al.*, observó que cuando el *lattice mismatch* es pequeño y el espesor de las capas epitaxiales no es muy grande, las tensiones elásticas no serán aliviadas por medio de dislocaciones [110]. Esto, en primera instancia, pareciera cumplirse para el compuesto de LBMO, del cual se deduce un parámetro de red del *film* (a_{film}) nominalmente idéntico al del sustrato. En una menor medida se podría decir que se cumple para el BSTO (predominancia de las tensiones por sobre otros efectos), y para el BTO se podría suponer que el *lattice mismatch* más importante provocaría una competencia en la energía elástica, induciendo tensiones y a su vez siendo relajada por medio de

¹⁰Un estudio detallado de las desviaciones de la ley de Vegard fue llevada a cabo por King *et.al.* [106].

¹¹Puesto que el espesor de un sustrato es normalmente de al menos dos órdenes de magnitud superior que el film, las tensiones inducidas en el sustrato serán de al menos 2 órdenes de magnitud inferiores, por lo cual se pueden despreciar.

¹²Los valores hallados en DRX son los parámetros de red con las deformaciones inducidas por el sustrato en \hat{c} , y de acuerdo a esto se estiman los parámetros de red en \hat{a} tensionados.

otros mecanismos. A su vez, el tipo de deformación se relaciona con el coeficiente de Poisson del material, mientras más cercano a 0,5; más próximo a una deformación perfectamente elástica será manifiesta en el material. Mediante el uso de los coeficientes de Poisson y conociendo la deformación del eje \hat{c} (difractogramas), se estimaron las deformaciones en el plano de la super-estructura, de acuerdo a la siguiente relación:

$$\varepsilon_{aa} = \frac{\nu - 1}{2\nu} \varepsilon_{cc} \quad (4.2)$$

en donde ε_{cc} , ε_{aa} y ν son las deformaciones en eje \hat{c} , en el plano (\hat{a}) y el coeficiente de Poisson, respectivamente.

Compuesto	<i>L. mismatch</i> , ζ %	D. expansiva, ε_{cc} %	C. de Poisson, ν	D. compresiva, ε_{aa} %
La _{0,8} Ba _{0,2} MnO ₃	0.51 \pm 0.03	0.64 \pm 0.04	0.41 \pm 0.03	-0.46 \pm 0.08
Ba _{0,25} Sr _{0,75} TiO ₃	1,01 \pm 0,03	0,44 \pm 0,03	0,25 \pm 0.05	-0.66 \pm 0.07
BaTiO ₃	2.74 \pm 0.04	1.58 \pm 0.03	0.35 \pm 0.03	-1.47 \pm 0.09

$$\zeta = 100[(a^{bulk} - a^{sust})/a^{sust}] \text{ y } \varepsilon = 100[(a_o^{film} - a^{bulk})/a^{bulk}]$$

Tabla 4.6: Información sobre estructura y coherencia de la red cristalina para los compuestos involucrados en las muestras.

Teniendo en cuenta los valores de los parámetros de red de los compuestos (Tabla 4.5), se presenta la tabla 4.6 con las deformaciones y *lattice mismatch* deducidos para cada caso, a partir de la Ecuación (2.14), Subsección 2.5.

4.3.1. Difracción en multicapas

Para superredes mono-cristalinas el análisis e interpretación de resultados es considerablemente más complejo, puesto que aparecen múltiples picos de difracción debido a la heteroestructura y su periodicidad, así como también debido al sustrato. Nuevos fenómenos se hacen evidentes en estos difractogramas de superredes. En este sentido las tensiones involucradas en la superred serán difíciles de deducir puesto que no solo se deben considerar las tensiones inducidas por el sustrato sobre los compuestos, sino que también la interacción de estos mismos entre sí en la heteroestructura. Adicionalmente se debe tener en cuenta los orígenes de la deformación para deducir macro y micro-deformaciones. En este contexto resulta importante la información complementaria obtenida por otras técnicas como la microscopía por transmisión de electrones (TEM).

Normalmente las microtensiones, que varían de grano en grano, tienen un origen no-uniforme y terminan por desplazar el pico en tantas pequeñas orientaciones cristalográficas respecto a la condición de difracción del pico original (sin tensionar), que terminan siendo integradas en intensidad y forman un único pico más ancho ¹³. Por

¹³Las microtensiones, junto con otras variables cristalinas (textura, orientación y desorden, etc.) afectan el ancho de pico.

su parte, los desplazamientos de pico, como los observados al depositar un *film* sobre un sustrato (corrimiento respecto a *bulk*), corresponden a macro-tensiones uniformes [111].

Además de esto, por supuesto, existen dentro de la misma muestra defectos, rugosidades, interdifusión de los elementos químicos, etc.; que inciden modificando el difractograma. La presencia de fallas (defectos) en la red, ya sean lineales o planares decrecen la reflectividad y aumentan los anchos de las curvas de hamacado (R.C.) del cristal. Esto hace que mediciones de R.C. sean especialmente sensibles a la perfección del cristal (coherencia cristalográfica) y se considera un método importante para estudiar cualitativa y cuantitativamente mono-cristales crecidos epitaxialmente.

En una experiencia de difracción para superredes en ocasiones se pueden observar “picos satélites” alrededor de un pico central atribuido a la heteroestructura de los compuestos depositados sobre el sustrato. Dichos picos satélites se observan debido a diferencias de fase respecto al pico principal cuando ocurre un cambio de densidad en las interfases de la superestructura. Debido a que es una consecuencia de la periodicidad de la superred, dichos picos ratifican que las muestras presentan una heteroestructura relativamente periódica, con valores medios de capa consistentes entre períodos.

En las Figuras 4.9 y 4.10 se presentan cuatro series de muestras multicapas desplazadas en el eje de ordenadas (intensidad relativa de cuentas, en unidades arbitrarias) para poder observar y comparar los difractogramas. En las muestras se varió el espesor de capa FM o FE del período $(A/B) \times N$ de la superestructura, lo cual se pensó con el objetivo de facilitar el estudio de ciertas propiedades afines, como los perfiles de tensiones, calidad de las muestras u otros comportamientos de las mismas. En cada gráfica se etiquetaron los picos satélites de superred visibles con números enteros de orden $\pm m$ ($m \in \mathbb{N}$), de acuerdo a su cercanía en torno al pico central de cada modulación. En la Figura 4.9 se presentan las series de muestras basadas en BSTO variando espesor FM (a) y FE (b), mientras que en la Figura 4.10 se presentan las series de muestras basadas en BTO variando espesor FM (a) y FE (b).

Como se mencionó anteriormente, la generación de los picos satélites se produce por la modulación periódica de las capas FM/FE de las superredes, por lo tanto, se esperan bajas fluctuaciones de espesor e interfases relativamente abruptas debido a la picos satélites intensos y angostos. Como dato adicional, la repetición de dicha periodicidad se observa en las líneas de emisión de $K\beta$ (recuadros punteados) y constituye una reafirmación de la gran intensidad de los picos satélites en la dirección impuesta por el sustrato, puesto que las líneas de emisión $K\alpha$ son alrededor de 5 veces mayor a las $K\beta$ [111].

Para la totalidad de las series se observa que un decrecimiento del espesor (tanto FM como FE) es coherente con una mayor separación de los picos satélites entre sí. Dichos picos satélites son etiquetados con números, $\pm m$, alrededor del pico central de la

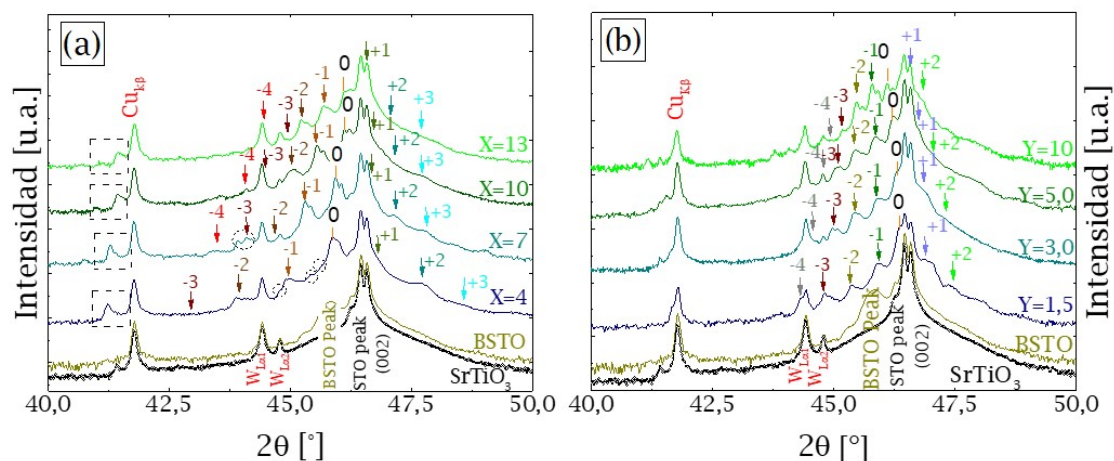


Figura 4.9: Multicapas con espaciador cerámico de $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$. En (a) se muestra serie de superredes variando el espesor ferromagnético y manteniendo el ferroeléctrico constante. Se presentan al costado derecho de cada difractograma los espesores nominales con su respectivo color para la capa ferromagnética, $X=4, 7, 10$ y 13 nm, aproximadamente equivalentes a 10, 18, 25 y 33 celdas unidad (c.u.) respectivamente. En (b) se presentan las multicapas en las que se dejó el espesor de capa ferromagnética constante y se varió el espesor de capa ferroeléctrica. Se presentan espesores de $Y=1.5; 3.0; 5.0$ y 10 nm ó de 3, 7, 12 y 25 c.u. respectivamente.

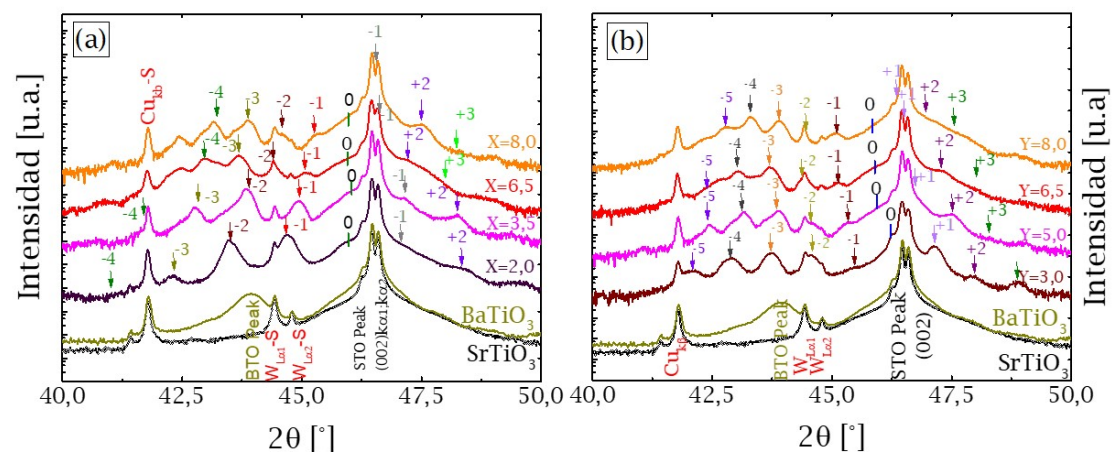


Figura 4.10: Multicapas con espaciador cerámico de BaTiO_3 . (a) Serie de superredes variando el espesor ferromagnético y manteniendo el ferroeléctrico constante. Se presentan espesores nominales en su respectivo color para cada capa, $X=2.0; 3.5; 6.5$ y 8.0 nm, ó aproximadamente 4, 8, 16 y 33 celdas unidad (c.u.) respectivamente. (b) Multicapas en las que se dejó el espesor de capa ferromagnética constante y se varió la capa ferroeléctrica. Se presentan espesores de $Y=3.0; 5.0; 6.5$ y 8.0 nm, por tanto de 7, 12, 16 y 20 c.u., respectivamente.

heteroestructura (conocido como pico de orden 0, ver Figuras 4.9 y 4.10) y cuyo orden se incrementa a medida que se aleja del mismo. De acuerdo con Speriosu *et.al.* [112], el pico de orden cero (pico 0) constituye el pico más intenso (quitando el sustrato) de los picos de la heteroestructura cuando el producto de la modulación de deformaciones y espesor del período es inferior a $\sim 1\% \times 300\text{\AA}$. Y tal como se puede observar de la Figura esto se cumple para casi la totalidad de los difractogramas de la serie LBMO/BSTO (excepto $Y = 10$) debido a que hay un bajo *lattice mismatch* entre compuestos. Por el contrario, en la serie de LBMO/BTO el pico central nunca es el más intenso.

Efectivamente, al observar la ubicación de los picos satélites de 4.9 y 4.10 con respecto al espesor de capa variable, es rápidamente deducible la existencia de una relación inversa entre el espaciamiento de los picos satélites de superred y el espesor de la bicapa. Al incrementar (decrecer) el espesor de ferromagneto o del ferroeléctrico, se observa un decrecimiento (incremento) en el espaciamiento de los picos satélites consistente con la variación del espesor de bicapa de superred. De esta forma, el ancho del período de la superred viene dado por la siguiente relación¹⁴:

$$\Lambda = \frac{(m_i - m_j)\lambda}{2(\sin \theta_i - \sin \theta_j)} \quad (4.3)$$

en donde, $m_{i,j}$ es el orden de superred, $\theta_{i,j}$ los ángulos de los picos elegidos, λ la longitud de onda del cobre y Λ el período de superred. Si se toma a j como el pico central e i cualquier otro pico, y adicionalmente a la Ecuación (4.3) se la reagrupa para darle forma lineal, se obtiene

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2\Lambda} m + \sin \theta_0 \quad , \quad (4.4)$$

con $\sin \theta_0$ el seno del pico central. En la Figura 4.11 se ha graficado el seno del ángulo θ correspondiente a las posiciones angulares de los picos satélites en función del orden de cada pico (m) respecto al pico central. Del ajuste lineal correspondiente se puede obtener la pendiente $\lambda/2\Lambda$ y despejar así el periodo de superred.

Deformaciones en la heteroestructura

En los casos en que el parámetro de red libre o *bulk* de las capas alternantes son desiguales, la modulación de la composición (controlada durante el depósito) resultará en una modulación de las tensiones, ya sea que tengan origen uniforme o no-uniforme [112].

La distancia media entre planos atómicos para los compuestos de la superred puede ser escrita del siguiente modo[105]:

¹⁴La Ecuación (4.3) constituye una adaptación simple de la Ecuación de Bragg para superredes, $2\Lambda \sin \theta_m = m\lambda$

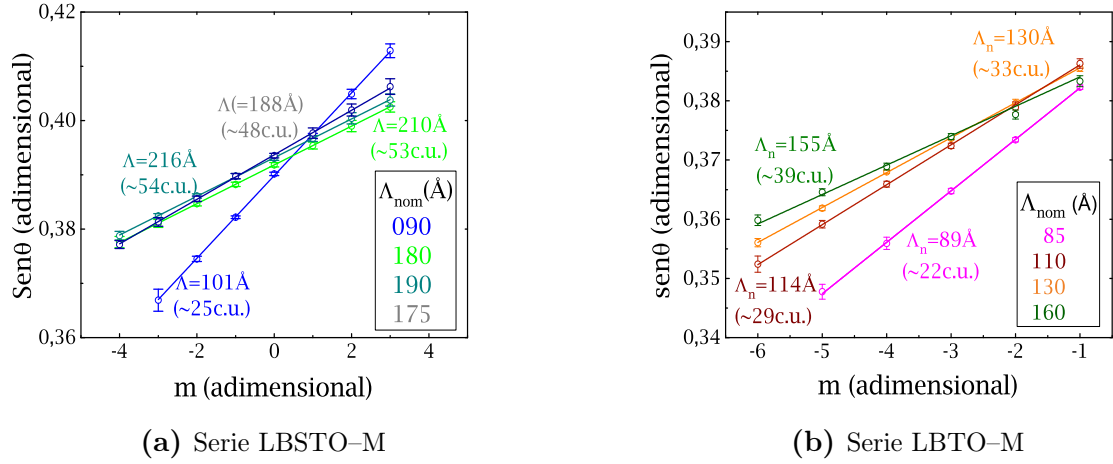


Figura 4.11: Gráficas $\text{sen}\theta$ vs m para grupo representativo de la serie de muestras de LBMO/BSTO ó LBSTO-M (a) y para la serie LBMO/BTO ó LBTO-M(b). De las pendientes se calcula el ancho de período experimental real para las superredes.

$$D = \frac{n_{LBMO}d_{LBMO} + n_{FE}d_{FE}}{n_{LBMO} + n_{FE}} = \frac{\Lambda}{n_{LBMO} + n_{FE}}, \quad (4.5)$$

donde n_{LBMO} y n_{FE} corresponden al número de planos atómicos para las capas de LBMO y el compuesto FE en las superredes, de manera que la distancia media entre planos, D , caracteriza a la superestructura de manera colectiva y se le puede pensar de forma similar a lo que ocurre con la distancia interplanar para un *film* único. Es decir, a *grosso* modo se puede suponer que D_{hkl} equivalente a la distancia interplanar de un *film* sobre un sustrato. Así, se podría considerar a cada muestra de superred como un *film* con un campo efectivo de tensiones. Claramente esta es una aproximación muy simplificada ya que es de esperar que el campo de tensiones en la superred se modifique, relajando a medida que nos apartamos del sustrato. Entonces, en primera instancia, las tensiones en la heteroestructura se pueden tratar como un simple desplazamiento de pico para *films* tensionados. Dado que los compuestos son cúbicos (BSTO), pseudo-cúbicos (LBMO) y tetragonales (BTO) y que el sustrato ejerce tensiones compresivas en el plano favoreciendo una transformación de fase tetragonal¹⁵ (o la acentúa en el caso del BTO), el parámetro de red de la super-estructura viene dado por $c_{SL} = 2D_{002}$ para los picos correspondientes a las reflexiones (002). Por su parte la distancia interplanar para la superred (D_{hkl}) se puede obtener del pico central de la hetero-estructura periódica, haciendo uso de la ley de Bragg:

$$2D\text{sen}\theta = \lambda, \quad (4.6)$$

¹⁵ $1/d_{hkl}^2 = [h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2]/a^2$.

Para obtener una estimación del campo de deformaciones que afecta a la superestructura, y en una primera aproximación, se puede considerar deformación elástica y utilizar $\nu = 0.5$. De esta manera, se puede calcular los parámetros de red de superred en el plano, a_{SL} , así como la deformación en el plano inducida por las interfases de las hetero-estructura haciendo uso de la Ecuación (4.2). Esto se logra a partir de los parámetros de red c_{SL} directamente obtenidos de los picos centrales (picos 0s) de los satélites en los difractogramas, y calculando la deformación $\varepsilon_{cc} = 100 \cdot (c_{SL} - a_{bulk}) / a_{bulk}$ en base al promedio de los parámetros de red $bulk$, a_{bulk} , de los compuestos.

Muestra- Nombre	Espesor ^{Nom} LBMO (nm)	Espesor ^{Nom} BSTO (nm)	Período Nom Λ^{Nom} (nm)	Pendiente ($\times 10^{-4}$)	Período DRX Λ^{DRX} (nm)	Deformación*, $\langle \varepsilon_{aa} \rangle$ (%)
LBSTO18M	16	1.5	17.5	41.0 \pm 0.4	18.8 \pm 0.2	0.28 \pm 0.02
LBSTO17M	16	3.0	19.0	35.6 \pm 0.2	21.6 \pm 0.1	0.22 \pm 0.04
LBSTO20M	16	5.0	21.0	34.4 \pm 0.9	22.4 \pm 0.6	0.13 \pm 0.01
LBSTO19M	16	10	26.0	25.7 \pm 0.4	30.0 \pm 0.4	0.00 \pm 0.03
LBSTO22M	4	5.0	9.0	76.3 \pm 0.8	10.1 \pm 0.1	-0.22 \pm 0.05
LBSTO24M	7	5.0	12.0	50.4 \pm 0.2	15.3 \pm 0.4	-0.17 \pm 0.04
LBSTO21M	10	5.0	15.0	47.3 \pm 0.9	16.3 \pm 0.3	0.01 \pm 0.01
LBSTO23M	13	5.0	18.0	36.7 \pm 0.7	21.0 \pm 0.4	0.04 \pm 0.03

*Deformación media en el plano para ambas capas del período con respecto al *bulk*.

Tabla 4.7: Tabla con la propiedades de la super-estructura L-BSTO-M. De izquierda a derecha se presentan la notación de las muestras, valores nominales de espesor de LBMO y BSTO, junto al período nominal, pendientes de las gráficas 4.11, período deducido de picos satélites y deformación en el plano de la hetero-estructura.

Muestra- Nombre	Espesor ^{Nom} LBMO (nm)	Espesor ^{Nom} BTO (nm)	Período Nom Λ^{Nom} (nm)	Pendiente ($\times 10^{-4}$)	Período DRX Λ^{DRX} (nm)	Deformación*, $\langle \varepsilon_{aa} \rangle$ (%)
LBTO02M	8.0	1.5	9.5	88.5 \pm 1.3	8.7 \pm 0.1	0.21 \pm 0.04
LBTO01M	8.0	3.0	11.0	67.5 \pm 0.5	11.4 \pm 0.1	0.57 \pm 0.04
LBTO03M	8.0	5.0	13.0	59.0 \pm 0.6	13.0 \pm 0.1	0.47 \pm 0.01
LBTO04M	8.0	6.5	14.5	57.5 \pm 0.8	13.4 \pm 0.2	0.22 \pm 0.04
LBTO05M	8.0	8.0	16.0	49.7 \pm 1.8	15.5 \pm 0.6	0.18 \pm 0.01
LBTO08M	2.0	5.0	7.0	96.7 \pm 1.1	7.9 \pm 0.1	0.22 \pm 0.02
LBTO09M	3.5	5.0	8.5	87.6 \pm 0.6	8.8 \pm 0.1	0.32 \pm 0.04
LBTO07M	5.0	5.0	10.0	51.0 \pm 0.8	15.1 \pm 0.3	0.27 \pm 0.02
LBTO10M	6.5	5.0	11.5	59.6 \pm 1.9	12.9 \pm 0.5	0.20 \pm 0.04

*Deformación media en el plano para ambas capas del período con respecto al *bulk*.

Tabla 4.8: Tabla con la propiedades de la super-estructura L-BTO-M. De izquierda a derecha se presentan la notación de las muestras, valores nominales de espesor de LBMO y BTO, junto al período nominal, pendientes de las gráficas 4.11, período deducido de picos satélites y deformación en el plano de la hetero-estructura.

Desorden y curvas de hamacado de la heteroestructura

Los anchos de las curvas de hamacado se pueden usar como evaluador de la coherencia cristalina de las superestructuras. Los micro-defectos y micro-deformaciones en los cristales y planos atómicos afectarán la convolución final de la curva de hamacado perteneciente a la hetero-estructura, ensanchándolos. De igual forma que las fallas lineares y planares decrecen la reflectividad, éstos defectos incrementan el ancho del Rocking Curve (curva de hamacado) del cristal [111].

En las Figuras 4.12 y 4.13 se presentan las curvas de hamacado (*Rocking Curves*, RC) en función del ancho $\Delta\omega$ ¹⁶ para las series multicapas de BSTO y BTO, respectivamente, variando el espesor de capa FM (a) y FE (b). Los modelos de ajuste para las curvas se realizaron con funciones Pseudo-Voigt, y se obtuvo el ancho de los RC. El modelo Pseudo-Voigt se ajustó bien a la mayoría de las curvas de RC, difiriendo ligeramente en la base de las curvas (notar escala logarítmica), pero sin efecto real sobre los anchos de las curvas en sí.

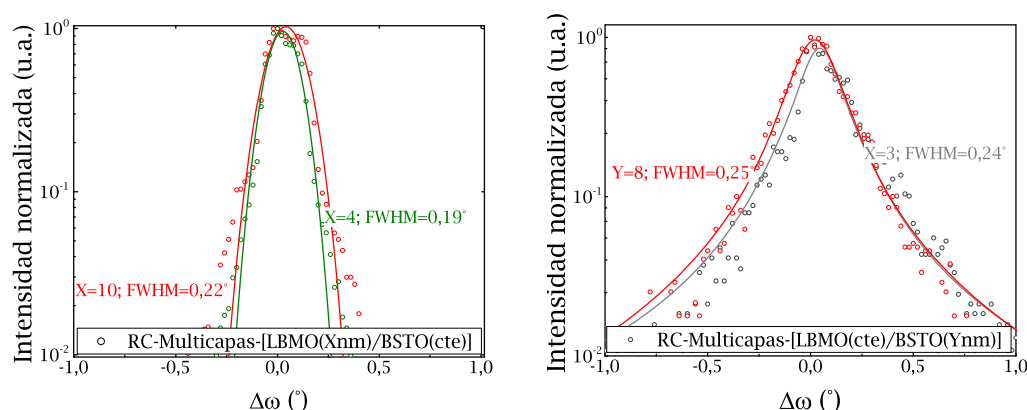


Figura 4.12: Curvas de hamacado (RC) en función del ancho $\Delta\omega$ para las series de superredes [LBMO(Xnm)/BSTO(Ynm)] \times N, para: (a) espesor FM variable y (b) FE variable. Se ha modelado el comportamiento con ajustes de tipo Pseudo-Voigt, entregando los anchos de pico.

En la Figura 4.14 se muestran curvas de deformación y ancho de pico de hamacado (pico central) respecto al sustrato en función del espesor de capa FM o FE para las series de muestras multicapas. El gran *lattice mismatch* presente en la serie basada en BTO hace necesario que se complemente la información de las tensiones con las de ancho de pico de hamacado, puesto que es altamente probable que el mecanismo de relajación radique en defectos y dislocaciones. En los comportamientos de las deformaciones se observa una disminución de las tensiones expansivas en el plano con el incremento del espesor ferroeléctrico, mientras que el incremento de espesor ferromagnético, en la

¹⁶El ancho $\Delta\omega$ se obtuvo de la posición ω experimental y ω teórico (condición de difracción de Bragg).

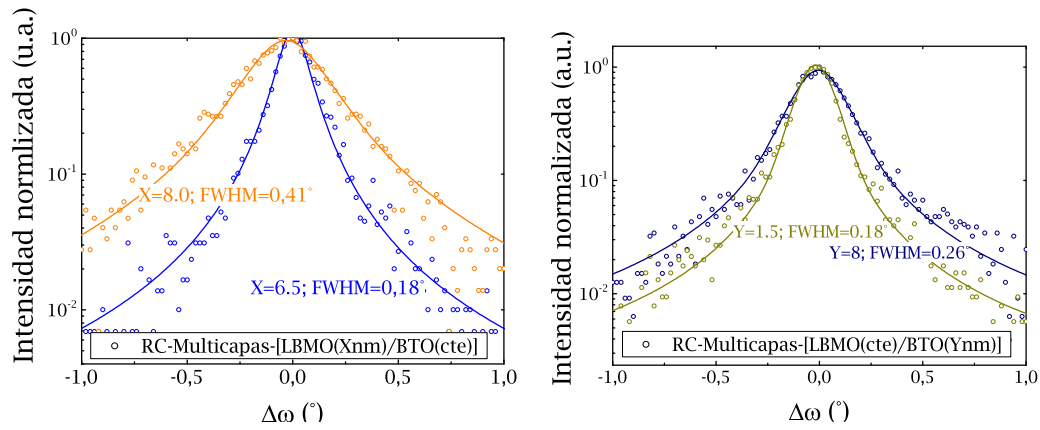


Figura 4.13: Curvas de hamacado (RC) en función del ancho $\Delta\omega$ para las series de superredes [LBMO(Xnm)/BTO(Ynm)] \times N, para: (a) espesor FM variable y (b) FE variable. Se modeló nuevamente el comportamiento con ajustes de tipo Pseudo-Voigt, obteniéndose los anchos de pico.

serie de BSTO, provoca un incremento de las deformaciones expansivas en el plano, y oscila alrededor a un valor constante de deformación para la serie con BTO. Para la serie de BSTO se observa una reducción de las tensiones expansivas en el caso FE y de un traspaso de tensiones compresivas a expansivas en el caso FM, con el incremento de espesor de capa. Este comportamiento indica que, en la serie de BSTO (a.1 y b.1), un aumento del espesor de la capa FM ayuda a incrementar la componente de tensiones expansivas, mientras que el aumento de espesor FE incrementaría las tensiones compresivas en el plano. En la serie de BTO (a.2 y b.2) el análisis resulta más complejo puesto que el campo de tensiones inducido por el *lattice mismatch* vendría fuertemente acompañado por mecanismos de relajación vía defectos, lo cual en principio debería verse reflejado en el FWHM, sin embargo, los anchos de pico de RC dependen de varios factores a su vez por lo cual las mediciones no resultan completamente limpias. A pesar de esto, se estima que las tensiones decrecerían con la introducción de defectos, es decir, un decrecimiento de la deformación en el plano, ε_{aa} , mientras que la mayor densidad de defectos incrementaría el ancho de RC, FWHM. Este comportamiento se ve en parte reflejado para algunos tramos de la serie con BSTO en la Figura 4.14 (a.1) y (b.1), particularmente para la primera en donde se ve un claro incremento de FWHM y un claro decrecimiento de las deformaciones con el incremento del espesor FE. Esto se logra hasta un espesor crítico en donde se podrían homogeneizar los defectos y relajar las tensiones por la cantidad de material involucrado. En general, a espesores pequeños las capas estarán fuertemente influenciadas por las tensiones inducidas por el *mismatch* de las capas vecinas en la hetero-estructura y por las tensiones inducidas por el sustrato hacia la superred.

Por otro lado, las superredes basadas en BTO, en donde se estima que dominen

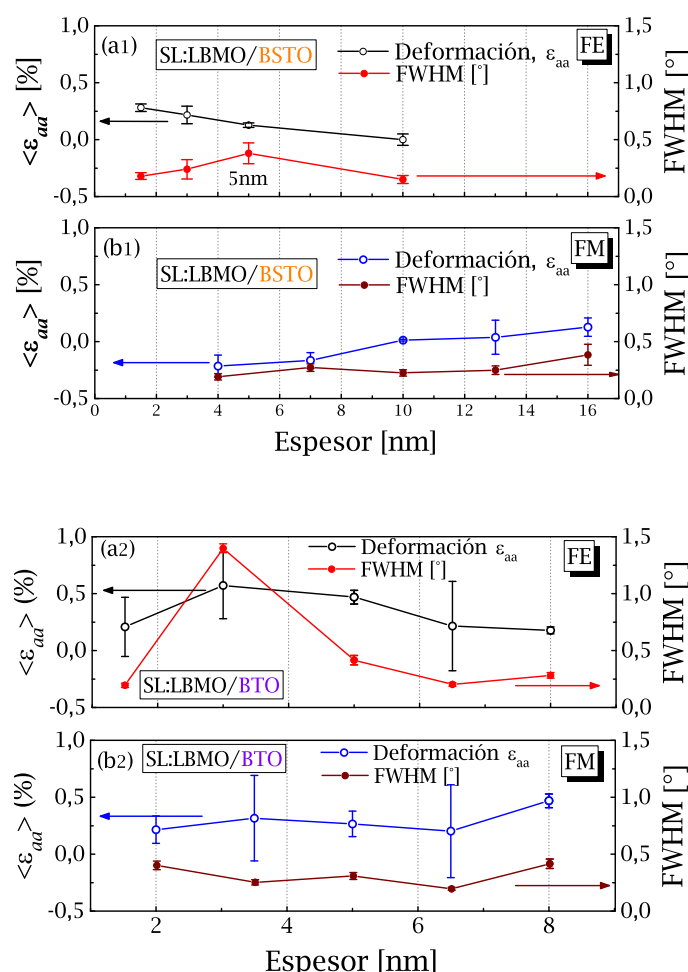


Figura 4.14: Curvas de deformación del pico central con respecto al *bulk* (ordenada izquierda) y curvas de ancho de pico de RC (FWHM) en función del espesor para capas ferroeléctricas variables (a1 y a2) y para capas FM variables (b1 y b2). Las gráficas (a.1) y (b.1) corresponden a la serie basada en BSTO, mientras que las gráficas (a.2) y (b.2) corresponden a la serie basada en BTO.

los defectos producto de la diferencia en los parámetros de red de ambos compuestos (*lattice mismatch*), a pesar de que se observan algunos anchos de pico grandes y mayor FWHM relativo con respecto a su serie homologa de BSTO, siempre existirán ciertas deformaciones basales que no alcanzan a relajarse con la introducción de defectos, particularmente en estas heteroestructuras que poseen un *lattice mismatch* significativamente grande. Claramente la competencia entre ambos fenómenos y la interacción con otros efectos, sumado a la complejidad de obtener medidas limpias y completamente reproducibles contribuyen a que el comportamiento no sea monótono, sino más bien aleatorio con cierta tendencia al incremento o decrecimiento al observarlas en un amplio rango. En las muestras de BTO, Figuras 4.14 (a.2) y (b.2), se observa una gran incerteza en las mediciones de deformación puesto que en estas super-estructuras el pico central no es el más intenso, sino que por el contrario muchas veces resulta el menos

intenso o desaparece directamente, por lo cual la posición del pico central usualmente se estimó de acuerdo a la periodicidad y separación de los picos satélites. Adicionalmente, en ambas curvas de deformaciones para la serie basada en BTO se observó un comportamiento relativamente oscilante entorno a un valor medio de deformación y sin mucha dependencia entre el campo de tensiones y el espesor de capa variable (FM o FE). De igual manera el FWHM parece comportarse independiente del espesor de subcapa en la superred para ambas series, BSTO y BTO. Sin embargo, el alto grado de desorden y defectos estructurales en la serie de BTO se pudo corroborar con mediciones de TEM, y se vieron bien reflejados en los anchos de pico (a pesar de su relativa independencia con el espesor), siendo relativamente coherentes con comportamientos magnéticos y de transporte que se describirán más adelante. Todas estas mediciones cobran fuerza cuando se analizan en conjunto con las propiedades magnéticas, con imágenes TEM y propiedades de transporte. Además, estas mediciones de deformación y desorden cristalino (FWHM) resultarán de gran importancia en la comprensión del comportamiento de los fenómenos magneto-eléctricos para esta clase de muestras.

4.4. Microscopía electrónica: SEM y TEM

Como fue explicado en la Sección 3.2.4, Capítulo 3, dentro de las técnicas de microscopía electrónica encontramos la microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) y de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM). En ambos se utiliza un haz de electrones, focalizados mediante lentes electromagnéticas, sin embargo, en el SEM interesan principalmente las interacciones de los electrones secundarios y retrodispersados resultantes de la interacción con la muestra; mientras que para TEM la información se obtiene de los electrones transmitidos o difractados al atravesar la muestra.

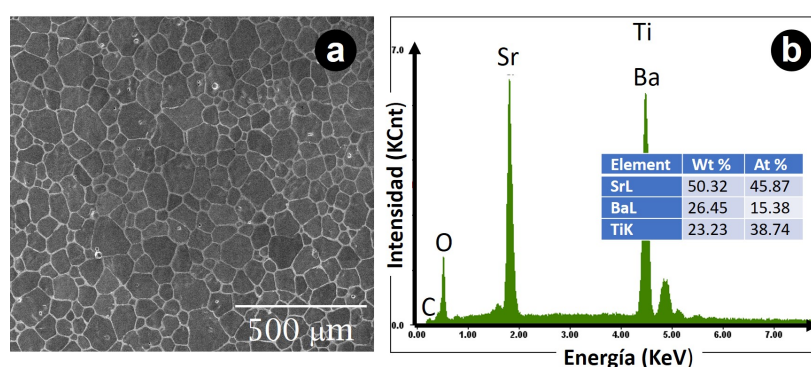


Figura 4.15: (a) Imagen de la superficie del blanco de BSTO, para la fabricación de muestras; junto a (b) el respectivo EDS de la zona barrida por SEM.

Particularmente, TEM, resulta un equipo muy versátil pues se puede utilizar una amplia variedad de técnicas con el fin de caracterizar estructuralmente a la muestra [113]. En un microscopio TEM, algunas de las técnicas más utilizadas son la adquisición de imágenes por campo oscuro (*Dark Field*, DF) y por campo claro (*Bright Field*, BF). Aquí se formarán las imágenes de acuerdo a si el haz es difractado o transmitido, respectivamente. En el caso de DF se mostrará el objeto brillante sobre un fondo oscuro, mientras que el BF se mostrará el objeto oscuro sobre un fondo brillante. En el primero (DF) el objeto difracta el haz de electrones, permitiendo que se observe brillante en un fondo oscuro; por el contrario en el segundo caso (BF) se detecta el haz transmitido que será obstaculizado por el objeto, y por tanto observándole oscuro en un fondo brillante. Otras técnicas que se utilizaron en la caracterización de muestras consisten en imágenes de alta resolución (*High Resolution TEM*, HRTEM) e imágenes del patrón de difracción (*Electron Diffraction Pattern*, EDP). La primera, HRTEM, consiste básicamente en lo que su nombre indica, imágenes de TEM de muy alta resolución, hasta el punto que los planos atómicos son claramente apreciados, y para esto requiere incluir tanto el haz transmitido como el difractado y hacer uso de la transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform*, FFT). Por su parte, el EDP mostrará el espacio recíproco de la interacción entre los electrones difractando en la red

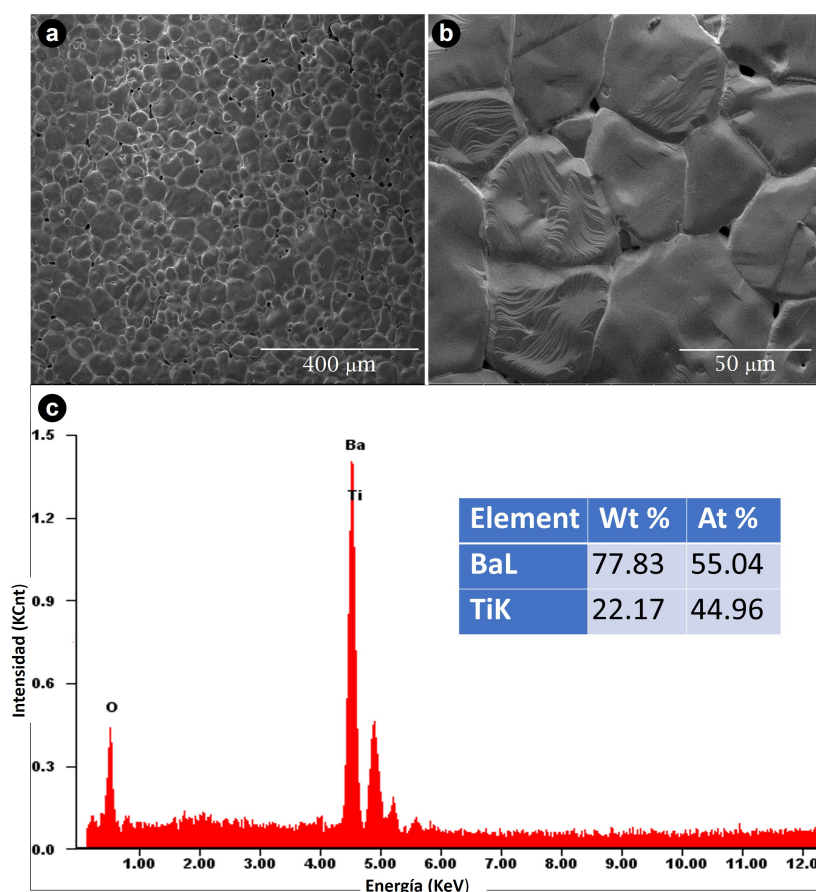


Figura 4.16: Imagen de blanco de BTO para área de (a) $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ y de (b) $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$; junto a (c) el EDS de zona de $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$.

cristalina de la muestra, mostrándose los máximos de difracción como puntos o *spots* blancos y brillantes. Estas dos últimas técnicas (HRTEM y EDP) son particularmente útiles al momento de extraer información de la estructura cristalina y defectos de la muestra. De manera adicional es posible realizar estudios sobre la composición química de la muestra mediante la técnica de EDS, que se mencionó anteriormente, y que utiliza rayos X característicos desprendidos de la muestra en cuestión [114].

Se presentan, en las Figuras 4.15, 4.16 y 4.17, imágenes de SEM de la superficie de los blancos de compuestos utilizados en la fabricación de la serie de muestras, junto a sus respectivos espectros EDS e incorporando el análisis cuantitativo (Wt % y At %) de la presencia de los elementos constituyentes de cada compuesto. Cualitativamente, en la Figura 4.15 (a) para el blanco de BSTO, se aprecia una superficie homogénea con granos bien definidos que se expresan macroscópicamente, en formas poligonales. Para la Figura 4.16 (a) y (b), para el BTO, ocurre un comportamiento similar y se observa, además, que la diferencia de contraste entre los bordes y centros de grano podría estar indicando que la concentración de Ba es mayor en los centros de grano, mientras que los bordes estarían enriquecidos con TiO_3 . Contrastando este análisis, en la Figura 4.17 (a) para el blanco de LBMO no se aprecia una estructura granular como en los demás

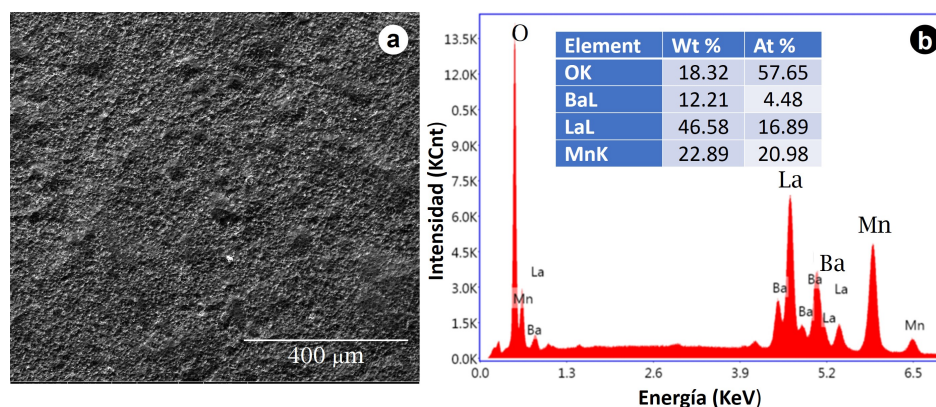


Figura 4.17: (a) Imagen de superficie de blanco de LBMO en zona de $400\mu\text{m}\times 400\mu\text{m}$ y (b) su respectivo EDS.

blancos, sino más bien una estructura porosa y rugosa.

En lo que respecta al análisis cuantitativo, los espectros EDS denotan la presencia de los elementos constituyentes para los compuestos-blancos, correspondiéndose con los límites de aceptabilidad: En el *target* de BSTO, la presencia porcentual atómica, At %, de Ba respecto al Sr es de aproximadamente 1:3, siendo congruente con la formulación $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}$ del compuesto. En el caso del blanco de BTO la relación entre presencia de átomos de Ba y Ti no es de 1:1, sino más bien de 5:4, pero se podría considerar dentro del rango previsto. Finalmente, la cuantificación del EDS para el blanco de LBMO arrojó un porcentaje atómico de 1:4 para los elementos de Ba y La, mientras que 1:1 para la combinación de La+Ba respecto al Mn, de forma que resulta consistente con la formulación nominal del compuesto $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$.

Pasando al análisis de muestras, se presentarán imágenes y espectros de TEM. En la Figura 4.18 se presenta una imagen de la estructura de superred, con una clara morfología capa por capa. En cuadrados segmentados amarillos se han marcado las zonas de donde se obtuvieron los EDS (b) y (c). En (b) se obtuvo un EDS del sustrato, que gracias a su composición establecida por fábrica, sirvió como calibración en la cuantificación atómica de la heteroestructura. En (c) se obtuvo EDS de la primera capa depositada de LBMO para la multicapa, en una zona de contraste oscuro. En primer lugar los espectros de EDS permiten corroborar la adecuada composición química de los compuestos ya depositados en las muestras, donde se espera que sean coherentes con lo observado en los blancos. Como ya se mencionó la Figura 4.18 (a) muestra una morfología capa por capa que permite diferenciar entre ellas y que se compone, en principio, de siete períodos LBMO/BSTO relativamente homogéneos. Si bien se observan indicios de interdifusión en las interfases, ésta no parece ser una característica dominante de la heteroestructura. Se distingue también un claro contraste más oscurecido en los primeros dos periodos crecidos sobre el sustrato (STO), usualmente asociado a la variación en Z del compuesto, aunque podría estar indicando también la presencia

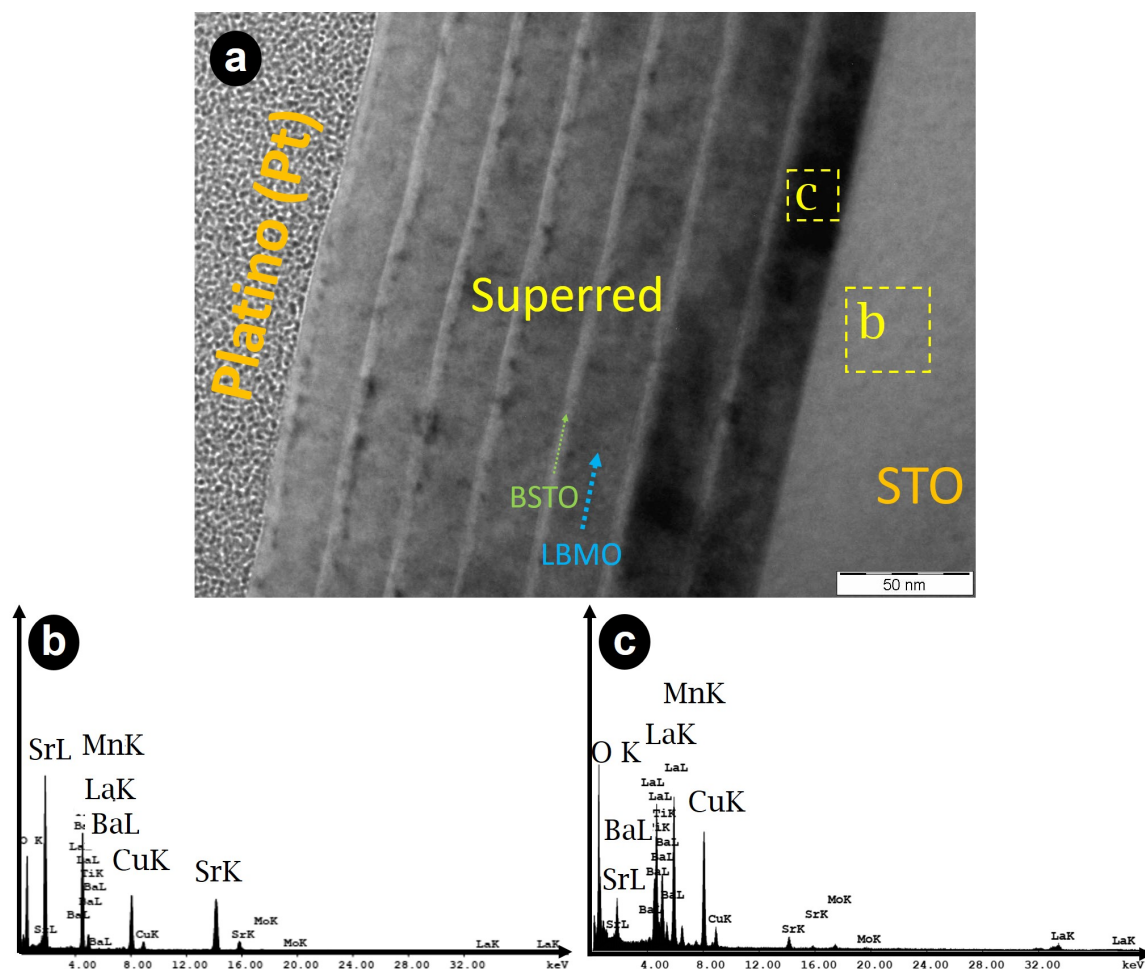


Figura 4.18: Multicapa [LBM016nm/BSTO3nm], nominal. En (a) se presenta detalle de imagen de la superred, presentando morfología capa por capa, y marcando en recuadros amarillos las zonas en que se obtuvieron EDS. En (b) se presenta EDS (análisis de composición) tomado en zona del sustrato, que sirvió como parámetro de calibración en la cuantificación atómica, At %, de los elementos. En (c) también se presenta EDS, pero realizado a la primera capa depositada de LBM0, particularmente a la región oscurecida de la capa.

de deformaciones sobre la heteroestructura. Estas deformaciones aparentemente son transmitidas en la dirección de crecimiento hacia el resto de las capas hasta que terminan relajando, posiblemente por medio de defectos como dislocaciones, estructura de dominios y/o bordes de grano [115]. Por su parte, en 4.18 (b) se observa coherencia entre los porcentajes relativos de la presencia atómica (At %) de Sr con 25.3 % y Ti con 22.6 % para el sustrato, prácticamente a razón 1:1, mientras que el oxígeno, con 52.1 %, se encontraría a razón 2:1 respecto a los elementos anteriormente mencionados, difiriendo este último del esperado 3:1 según la formulación del compuesto (SrTiO_3). Sin embargo, como es sabido, la cuantificación del oxígeno no es siempre confiable debido a su escaso peso atómico (Z) y la limitada sensibilidad del equipo para estos casos. Para concluir el análisis de la Figura 4.18, se tiene en (c) una cuantificación atómica de 11.3 % de La y 1.2 % de Ba junto con 22.5 % de Mn y 66.1 % de O; observándose una disminución de la concentración de La-Ba respecto a la formulación $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$.

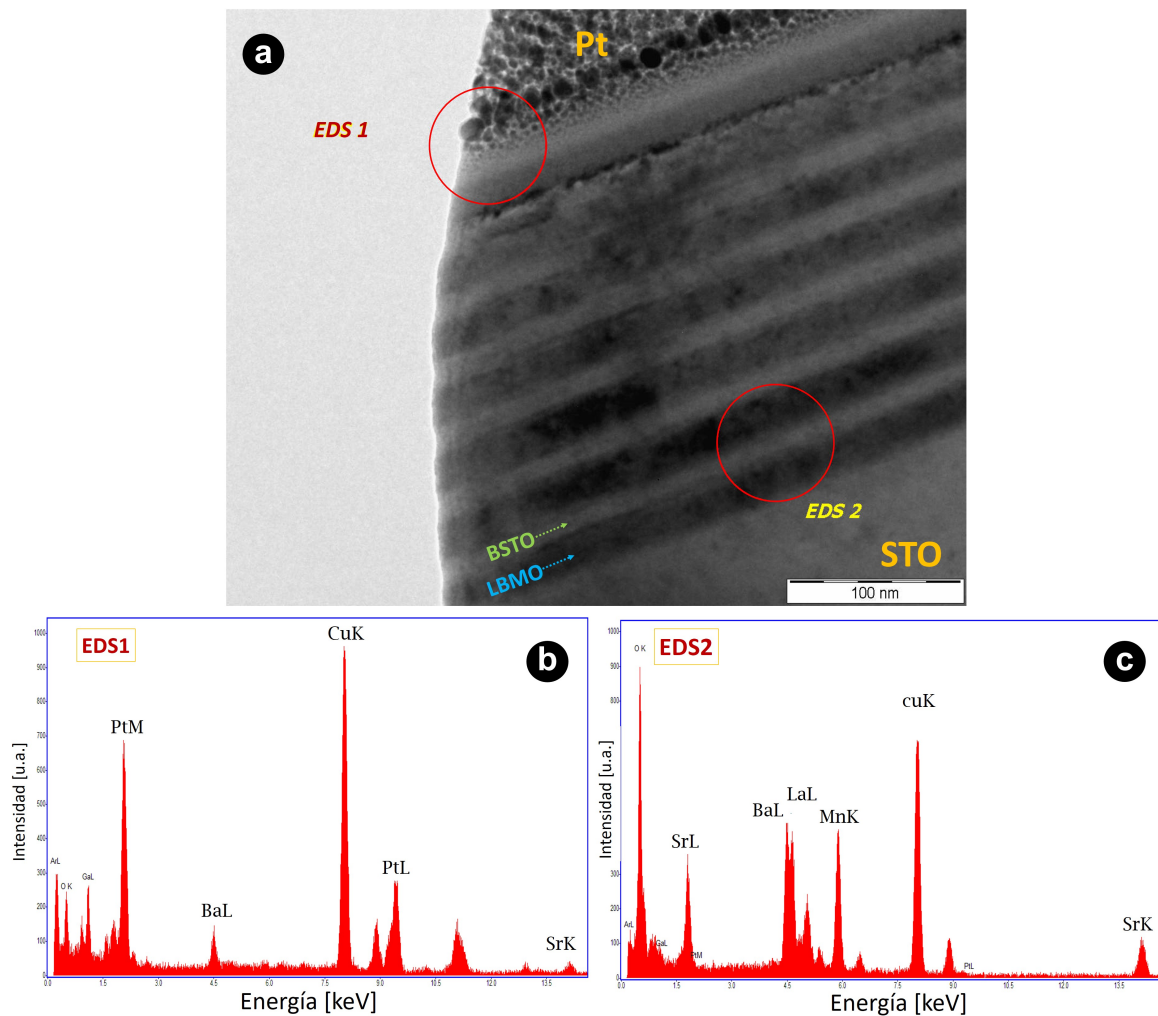


Figura 4.19: Muestra [LBMO16nm/BSTO10nm], nominal. En a) se presenta la superred y los detalles desde donde se obtuvo la composición química por EDS. En b) se presenta el espectro de EDS obtenido desde la parte superior de la muestra y en c) lo mismo pero desde la parte inferior de la muestra.

Dado que el espectro de composición química para (c) fue adquirido en la zona de contraste oscuro, ésto podría estar indicando que la presencia de tensiones esté ligada a la migración de concentraciones atómicas de determinados elementos del compuesto (particularmente de La y Ba en este caso).

Para la Figura 4.19 (a) se presenta la super-heteroestructura LBSTO19M junto con la composición química obtenida por EDS para la misma muestra. En (b) se presenta el EDS obtenido en la Sección superior (EDS1) cercano al Pt, mientras que en (c) se presenta el EDS de la parte interior (EDS2) cercano al sustrato, STO. Un análisis similar al de la Figura 4.18 se puede realizar. Respecto a las concentraciones atómicas, At %, de la muestra tenemos valores porcentuales: para EDS1 de 10.3 % para Ba, 3.5 % para Sr, 17.2 % para O y 68.9 % para Pt. Por su parte EDS2 cuenta con concentraciones de 13 % para Sr, 0.35 % para Pt, 16 % para Mn, 8 % para Ba, 13 % para La, 17 % para Ti

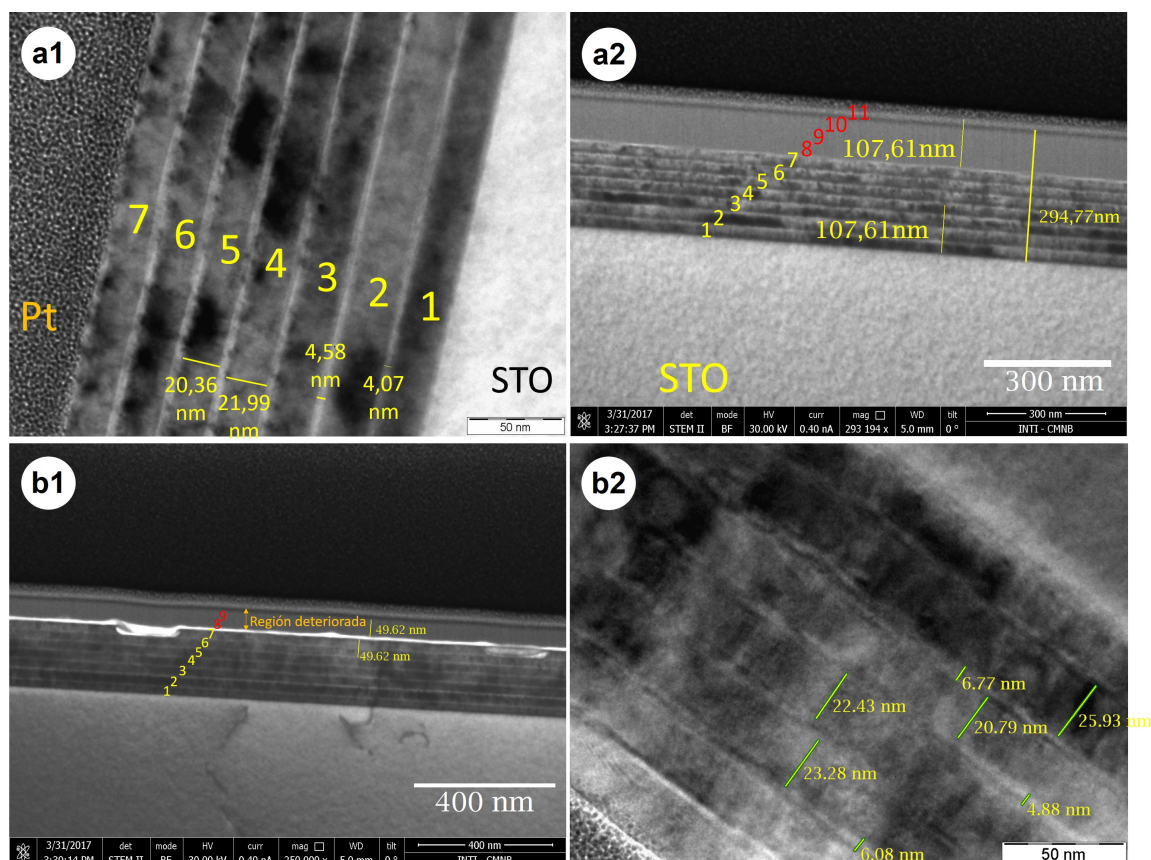


Figura 4.20: En (a1) y (a2) se presenta la muestra [LBMO16nm/BSTO3nm], nominal, mientras que en (b1) y (b2) se presenta la muestra [LBMO16nm/BSTO5nm], nominal. El orden en que fueron enumeradas las capas guarda relación con el orden en que fueron crecidas sobre el sustrato. En (a1) se muestra una imagen de TEM y en (a2) una imagen de FIB, por su parte, en (b1) se muestra una imagen de FIB y en (b2) de TEM. Tanto en (a) como en (b) se estiman espesores (de capas o periodos) en base a la escala de la imagen, y en ambos casos se etiquetan el platino (Pt) y sustrato (STO) para poder orientarse en la imagen. Los número en rojo constituyen la numeración hipotética de las capas no observadas.

y 31 % para O¹⁷. Lógicamente la concentración de Pt es mayor en EDS1 por la región de adquisición de datos. Resulta interesante que en EDS1, se esperaría observar picos para cada elemento de la superred, pero en cambio sólo se observa un pequeño pico de Ba y la ausencia de La, Mn y Ti. Más aún, se aprecia un pico de oxígeno prominentemente intenso en EDS2 en relación a EDS1 (~ 4 veces mayor). Esto podría estar sugiriendo una desoxigenación¹⁸ fuerte en las regiones cercanas al platino y particularmente en la zona de capas decoloradas.

Para estimar los espesores de capa, se presentan las Figuras 4.20 y 4.21 con las capas enumeradas de acuerdo al orden de crecimiento y etiquetando el Pt y STO de las mues-

¹⁷En EDS2 la concentración de Ba es coherente con la suma del $Ba \cdot 0.25 + Ba \cdot 0.2$ de BSTO y LBMO respectivamente. Para el resto de concentraciones atómicas de los demás de elementos en EDS2, se encontró coherencia con los compuestos de LBMO y BSTO.

¹⁸En la referencia [116] se menciona un método de oxigenación a altas temperaturas durante 1h, que contrasta con nuestro método que realiza *free-cooling*. Esta diferencia podría estar relacionada con la desoxigenación de capas superiores.

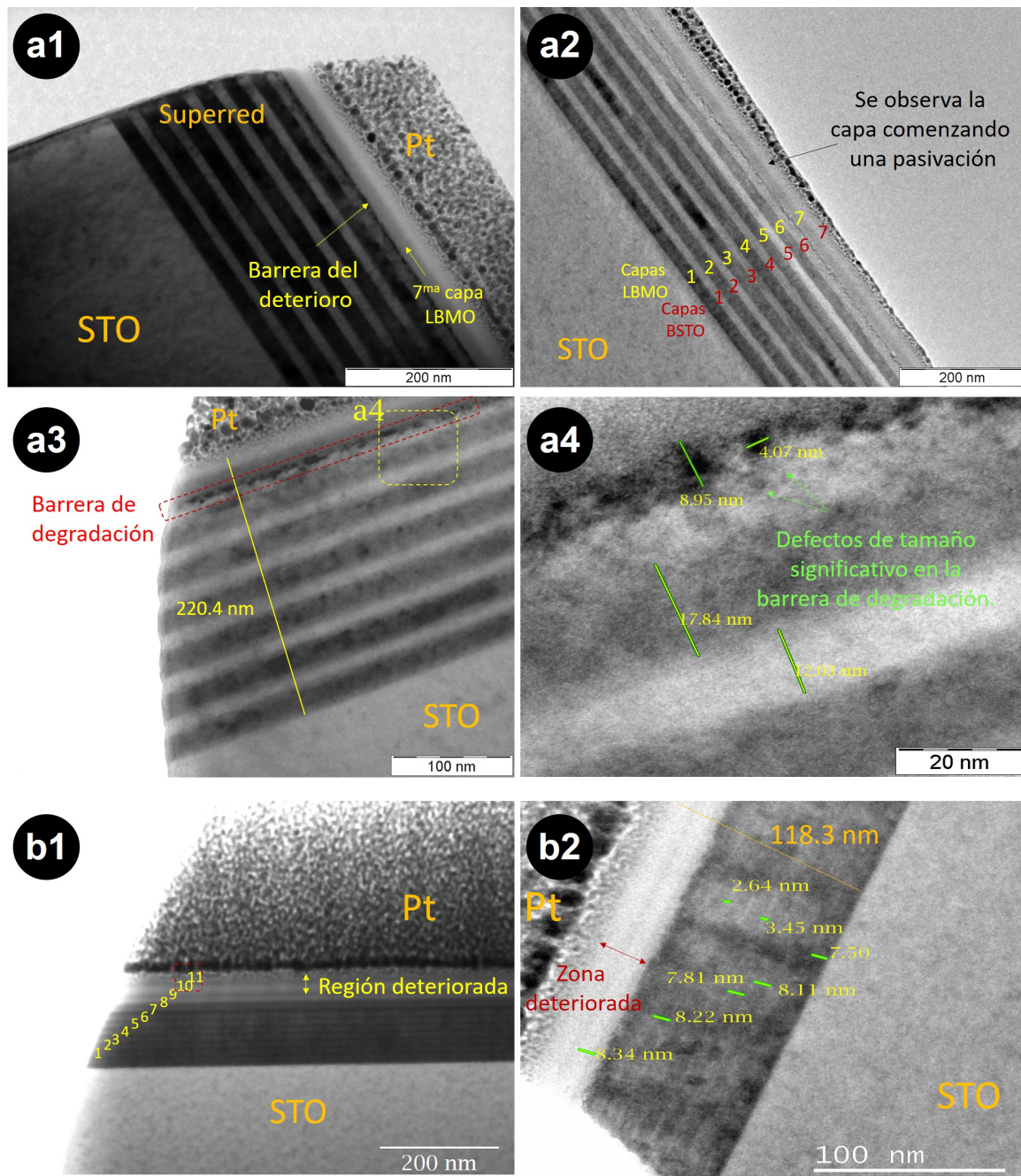


Figura 4.21: En (a1), (a2), (a3) y(a4) se presenta la muestra [LBMO16nm/BSTO10nm], nominal; y en (b1), (b2) se presenta [LBMO8nm/BTO3nm], nominal. El orden de enumeración de capas es coherente con el orden de crecimiento de las mismas. En (a) sólo se presentan imágenes de TEM, con amplios contrastes entre capas y en (b) se presenta una imagen de FIB a la izquierda y TEM a la derecha (muestra con BTO posee contraste más pobre entre capas). En todas las imágenes se ha etiquetado el Pt y STO para orientarse. Se destaca, particularmente en (a2) y (b1), la correlación entre la región atribuida al deterioro y capas ausentes respecto a la cantidad nominal.

tras para poder orientarse. En la Figura 4.20 se presentan los ejemplares LBSTO14M y LBSTO13M de 3 y 5 nm de BSTO respectivamente. Para (a1) se muestra una imagen de TEM de LBSTO14M-[LBMO16nm/BSTO3nm], mientras que en (a2) una imagen de STEM cuando se realizó el corte por FIB¹⁹ para la misma muestra, y que de aquí en adelante se le llamará “imágenes FIB”. Por su parte, en (b1) se presenta la imagen FIB, y en (b2) la de TEM de LBSTO13M-[LBMO16nm/BSTO5nm]. En las Figuras (a)s y (b)s se estimaron los espesores de capa de acuerdo con la escala de la imagen. En la Figura 4.21 también se presentan dos ejemplares, LBSTO19M y LBTO01M, de 10 y 3 nm de espesor FE, pero el primero para BSTO y el segundo para BTO. En las imágenes (a)s se muestran sólo adquisiciones por TEM con amplios contrastes de capas y clara morfología capa por capa. En (b)s, por otro lado, se muestran imágenes de FIB en (b1) y TEM en (b2) con un contraste más empobrecido por el cambio del compuesto no-magnético, BTO, y quizás también por el menor espesor de dichas capas respecto a las de BSTO. Se destacan también las regiones deterioradas cercanas a la superficie de la muestra, es decir, cerca del Pt.

Los espesores fueron calculados por el software GATAN en base a la escala de la imagen adquirida. En ambas Figuras se contrasta el valor nominal de los períodos con los observados por FIB y TEM (excepto para serie (a) de Fig. 4.21). En esta comparación se observa una estrecha relación entre el espesor de zona decolorada y el espesor de períodos ausentes en imágenes de TEM, según la formulación nominal. Adicionalmente, y puesto que esta región carece de contraste opaco (más brillante), y la técnica de adquisición fue B.F.²⁰, se podría pensar que la estructura cristalina de estas capas no difractan, probablemente comportándose como un material amorfo ya sea por directa influencia del Pt, por des-oxigenación u otras causas.

De las mediciones de espesor de capas se obtuvieron estadísticas de acuerdo a lo tabulado en la Tabla 4.9.

Muestra- Nombre	Espesor LBMO (nm)	Espesor FE (nm)	N. de bicapas nominal (nm)	N. de bicapas observadas
LBSTO13M	21.6±2.2	5.2±0.5	11	7
LBSTO14M	20.1±3.0	4.8±1.2	9	7
LBSTO19M	19.7±2.6	11.3±2.0	7	7
LBTO01M	7.9±0.6	2.8±0.4	11	9

Tabla 4.9: Estadísticas de algunas muestras multicapas de acuerdo a las imágenes TEM observadas.

Al observar las características de los espesores para muestras de LBMO/BSTO, en

¹⁹Se agradece a M. Granada, P. Granell, F.Golmar y A. Leyva por la preparación y adecuación de las muestras en *Focus Ion Beam* (FIB).

²⁰Zonas claras no difractan, y las oscuras sí.

la Tabla 4.9, se hizo evidente que los espesores de LBMO se encontraron por sobre la calibración realizada por microscopía AFM (Atomic Force Microscopy), mientras el BSTO fue variable. Por su parte para las muestras LBMO/BTO se encontró que la calibración de AFM fue más consistente con lo observado.

A continuación, en las Figuras 4.22 y 4.23 se presentan imágenes HRTEM. En la Figura 4.22 se presenta la multicapa LBSTO14M. Se presenta una vista general de la superred y en las subsiguientes imágenes (b-c) se realiza un acercamiento, culminando en (c) con una imagen HRTEM de capas LBMO, interfases y BSTO. En las imágenes precedentes se presentan recuadros mostrando el área en la que se realiza el acercamiento, al cambiar la apertura de la lente objetivo del equipo[113]. Para (d) se realiza una transformada de Fourier (FFT) y posteriormente una IFFT en (e), dejando en (f) sólo los planos atómicos visibles. En (g) se extrae un perfil de intensidades en función de la distancia para estimar las distancias interplanares. Conociendo los planos atómicos (101), se puede deducir el parámetro de red, estimado en ~ 0.4 nm. Sin embargo, dado que la resolución de TEM es de ~ 0.08 nm, ésta no resulta una técnica particularmente útil si se quiere diferenciar entre parámetros de red sutiles como los del BSTO (~ 0.395 nm), LBMO (~ 0.392 nm) y STO (~ 0.391 nm).

Para la Figura 4.23 se presentan en las imágenes (a)s la superred LBTO01M y en (b)s la superred LBSTO14M, de 3 nm de BTO y 5 nm de BSTO respectivamente. En (a1) y (b1) se muestran imágenes TEM, y en (a2) y (b2) las transformadas de Fourier de los patrones de difracción. En las imágenes se analizan las zonas de alto contraste oscuro, dado que pueden ser el origen de tensiones y defectos. Sólo para la Figura 4.23 (a2) se observa in-homogeneidad en la continuidad de los planos atómicos. En (a2) se aprecian defectos estructurales en los planos atómicos, que podrían corresponder probablemente a dislocaciones (aunque no se descartan deformaciones tensionales, dominios según la orientación cristalina u otros[115]). La aparición de estos defectos probablemente surgen para aliviar las tensiones, debido a un alto *mismatch* entre LBMO y BTO. En (b2) la imagen presenta planos prácticamente continuos y homogéneos, a pesar de atravesar zonas de alto contraste, y que incluso se mantienen al atravesar la interfase entre LBMO y BSTO.

En las Figuras 4.24,4.25,4.26 se presentan varias muestras multicapas. Para la Figura 4.24 se presenta la muestra [LBMO16nm/BTO5nm], mostrando las orientaciones cristalinas de los planos atómicos espacialmente distribuidos en la superred junto a un EDP (*Electron Diffraction Pattern*) que destaca los anillos del platino, así como los *spots* del sustrato y multicapa. Los anillos del platino serán concéntricos al origen, correspondiendo a los patrones de difracción para materiales policristalinos, que difractan en todas las direcciones. Los materiales monocristalinos se observan como *spots* intensos, ubicados radialmente al origen, al igual que los anillos de Pt. La distancia radial al origen es proporcional a la inversa de la distancia interplanar de cada familia

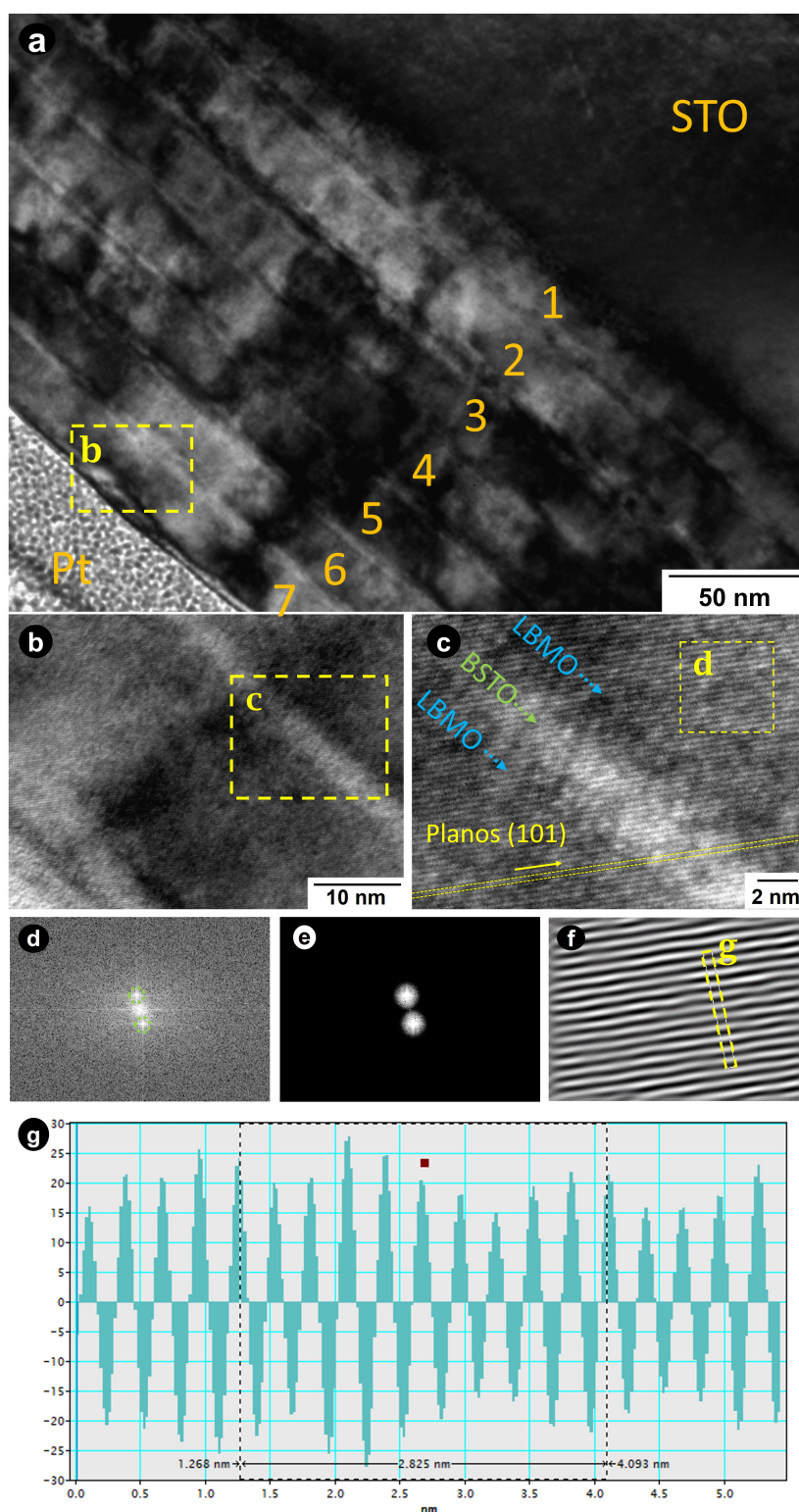


Figura 4.22: Muestra [LBMO16nm/BSTO5nm] nominal. En (a-c) se presenta secuencia de imágenes incrementando el *zoom* y la resolución de la misma. En (b) y (c) se obtuvieron imágenes de HRTEM que permiten distinguir los planos atómicos a través de la hetero-estructura. En (d) se ha realizado una FFT (*Fast Fourier Transform*) del recuadro punteado etiquetado en (c) y en (e) se ha seleccionado y enmascarado los puntos de Laue del *electron diffraction pattern* (EDP) para posteriormente, en (f), mostrar la transformada inversa de Fourier (IFFT) que permite un amplio contraste negro-blanco de los planos atómicos de (c). Finalmente en (g) se presenta el perfil de área seleccionada en (f), que permite obtener un promedio (se divide entre número de picos seleccionados) de las distancias interplanares del área en cuestión.

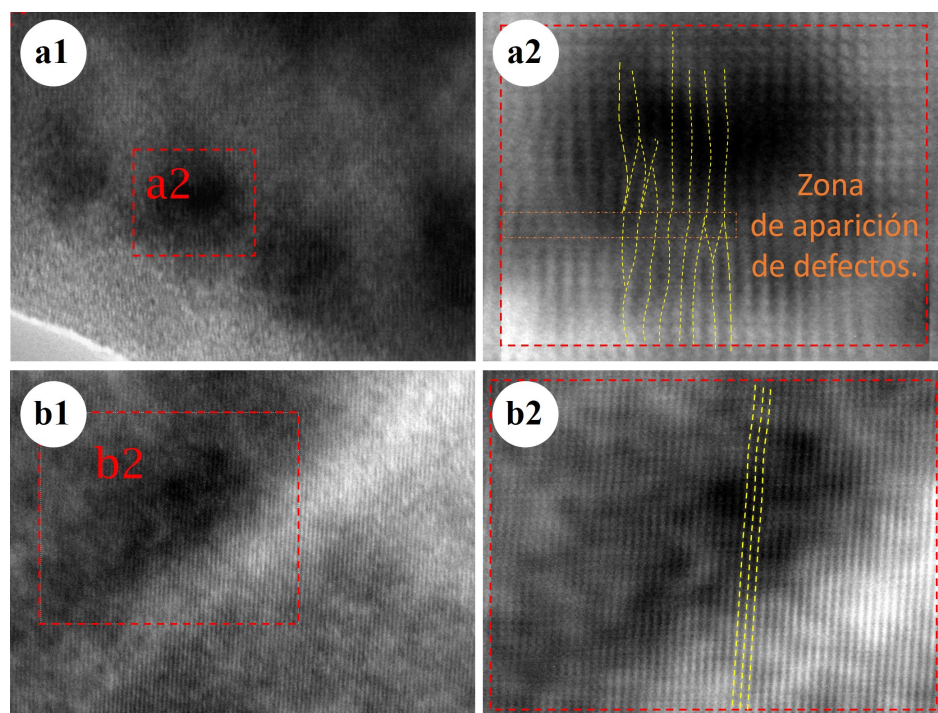


Figura 4.23: En imágenes (a1) y (a2) se presenta la muestra [LBMO8nm/BTO3nm], nominal y en (b1) y (b2) se presenta la muestra [LBMO16nm/BTO5nm], nominal. En (a1) y (b1) se presentan imágenes de TEM y en (a2) y (b2) se presentan las IFFT (transformada inversa de Fourier) de una “*Selected Area Electron Diffraction*”, SAED (no mostrados), de la selección en recuadros rojos. En (a2) se resaltan ciertas in-homogeneidades en la continuidad de los planos atómicos. En (b2) se resalta la continuidad homogénea y paralela de los planos atómicos.

de planos. En la Figura 4.25 se presentan los patrones de difracción electrónicos para la muestra [LBMO10nm/BTO3nm] para el sustrato y superred en (a) y sólo para el sustrato en (b). Los *spots* satélites a los más intensos corresponderían a la difracción de la muestra que crece texturada en la misma orientación cristalina del sustrato, orientados en (001). Los anillos observados en (a), como ya se mencionó corresponden al Pt. En (b) estos anillos no se observan puesto que la difracción se focalizó en el sustrato, lejos del Pt. Se observa que los “*spots* satelites” se encuentran más cercanos radialmente al origen respecto de los *spots* intensos del sustrato, coherente con distancias interplanares ligeramente mayores. En la Figura 4.26, por su parte, se presenta nuevamente un EDP en (a) y una imagen BF en (b). Para (a) se etiquetan los planos atómicos correspondientes al STO de acuerdo a las distancias interplanares calculadas de los valores radiales al origen. En (b) se evidencia una morfología capa por capa de la muestra, siendo enumeradas las capas de LBMO de acuerdo al orden de crecimiento desde el sustrato.

En la Figura 4.27 se presentan imágenes de la muestra [LBMO16nm/BTO3nm] para la misma región pero variando la técnica de adquisición, entre el haz transmitido y el difractado. En (a) se realiza un B.F., que mantiene la apertura de la lente objetivo, permitiendo el paso de haces transmitidos. En (b) se adquirió un EDP de la misma

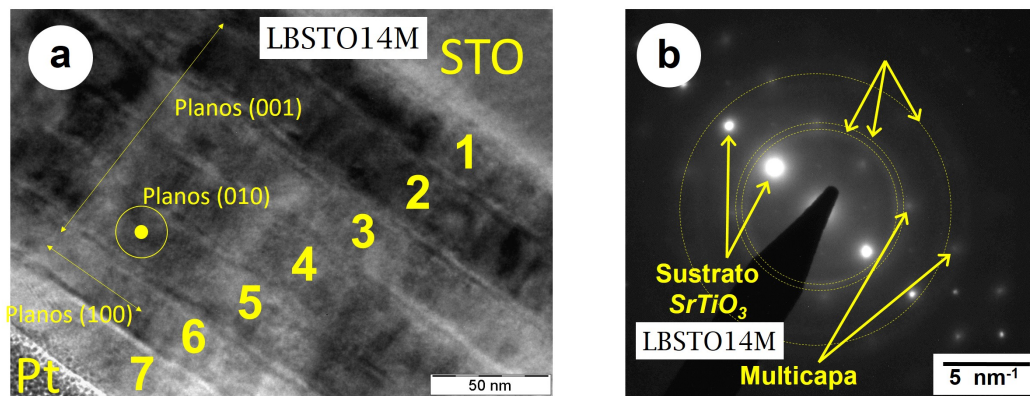


Figura 4.24: Muestra multicapa [LBMO16nm/BSTO5nm], mostrando B.F. en (a) y EDP (*Electron Diffraction Pattern*) en (b). En (a) se presentan las direcciones de los planos atómicos principales junto con la enumeración de las capas de la super-estructura, mientras que en (b) se presentan los anillos del platino (Pt) y los *spots* del sustrato y la superred para el patrón de difracción.

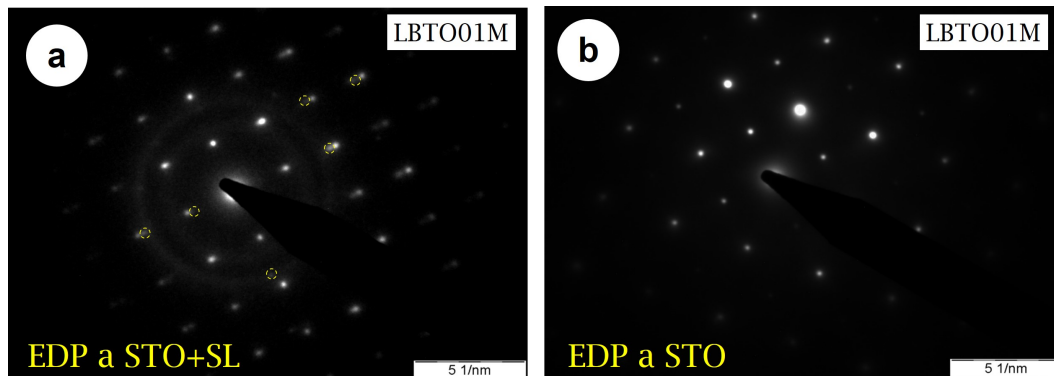


Figura 4.25: Muestra multicapa [LBMO8nm/BTO3nm], presentando EDP para el sustrato y la superred (a) y para el sustrato solo (b). En (a) se resalta en círculos segmentados los *spots* atribuidos a la multicapa.

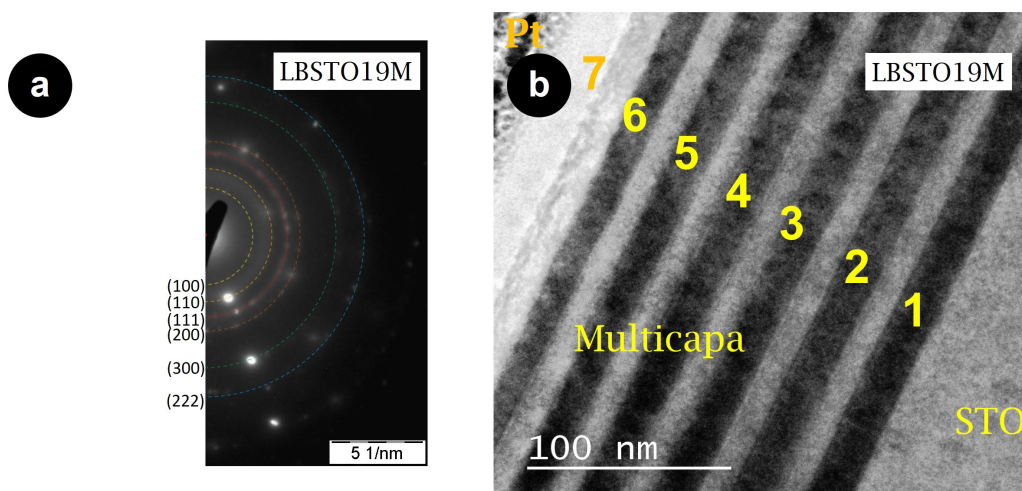


Figura 4.26: Muestra [LBMO16nm/BTO10nm], presentando un corte de EDP en (a) y la morfología capa por capa en (b). En (a) se etiquetan los planos atómicos representativos para la distancias desde el origen a los anillos de difracción, usando al STO como referencia. Los *spots* pertenecientes a la superred debiesen aparecer a distancias muy cercanas a las líneas segmentadas. En (b) se presenta la multicapa etiquetando los períodos de bicapa de acuerdo al orden de depósito.

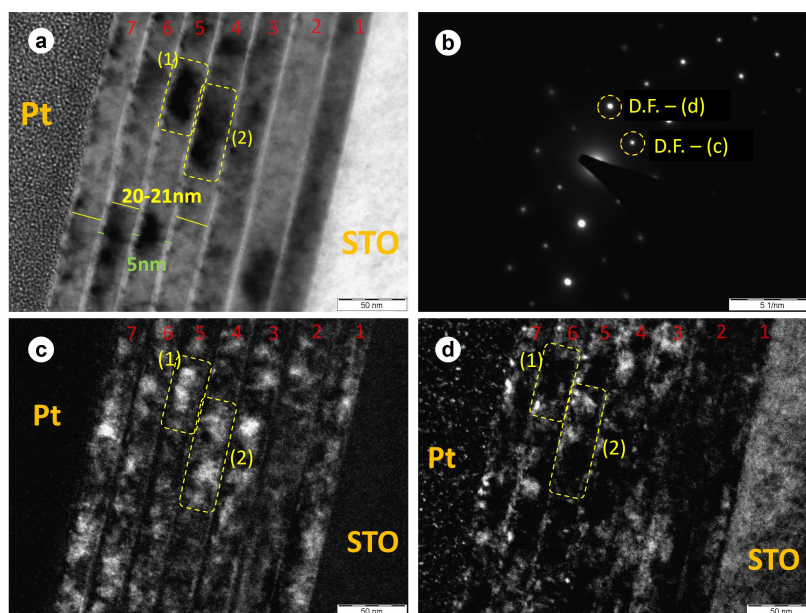


Figura 4.27: Muestra [LBMO16nm/BTO5nm], nominal. Se presenta serie de imágenes de una misma región de la muestra pero variando las propiedades del haz de electrones transmitido/difractado. En (a) se mantiene la apertura de la lente objetivo para permitir el paso de haces transmitidos, es decir, realizando un *Bright Field* (BF); en (b) se muestra el patrón de difracción o EDP de la zona estudiada, en (c) y (d) se muestra la misma región que en (a), pero aplicando la técnica de *Dark Field* (DF) sobre distintas direcciones cristalinas (*spots*) del EDP.

zona, mientras que en (c) y (d) se estudió la región de (a) pero utilizando la técnica de D.F. Entre (c) y (d) sólo se varió el *spot* enfocado para la difracción, cambiando las direcciones cristalinas. Se logra apreciar, para la imagen (a), que la muestra presenta tramos oscurecidos, algunos de los cuales fueron resaltados en rectángulos punteados y etiquetados como (1) y (2). Al seleccionar ciertos *spots* en el EDP de (b) y realizar un DF a dichos *spots*, las zonas de contraste oscuro, y particularmente las resaltadas por (1) y (2), se vuelven brillantes en (c) y en menor medida en (d), indicando que estos *spots* representan mayoritariamente los planos atómicos y parámetros de red dominantes en la heteroestructura. Se aprecia que ninguno de los *spots* seleccionados hace brillar significativamente las regiones del BSTO, lo que puede deberse a que dominan otros planos atómicos para el compuesto. De igual manera, se aprecia que el *spot* (d) ilumina el sustrato, lo cual podría suponer que éste constituye un doblete (dos *spots*) y tener seleccionado tanto al sustrato como la muestra, sin embargo, resulta intrigante que se iluminen también ciertas regiones del platino amorfo.

Paralelamente, en la Figura 4.28 se presentan BF, EDP y DF de la muestra LBS-TO19M. En (a) se exhibe un panorama general de la multicapa LBSTO19M, etiquetando las capas de LBMO para conocer el número de períodos de la superred. También se selecciona un recuadro punteado, (d), en donde se destaca una barrera de defectos-degradación de la muestra. En el EDP se ha remarcado, con círculos segmentados naranjas, los *spots* principales y satélites atribuibles a sustrato y muestra, que se co-

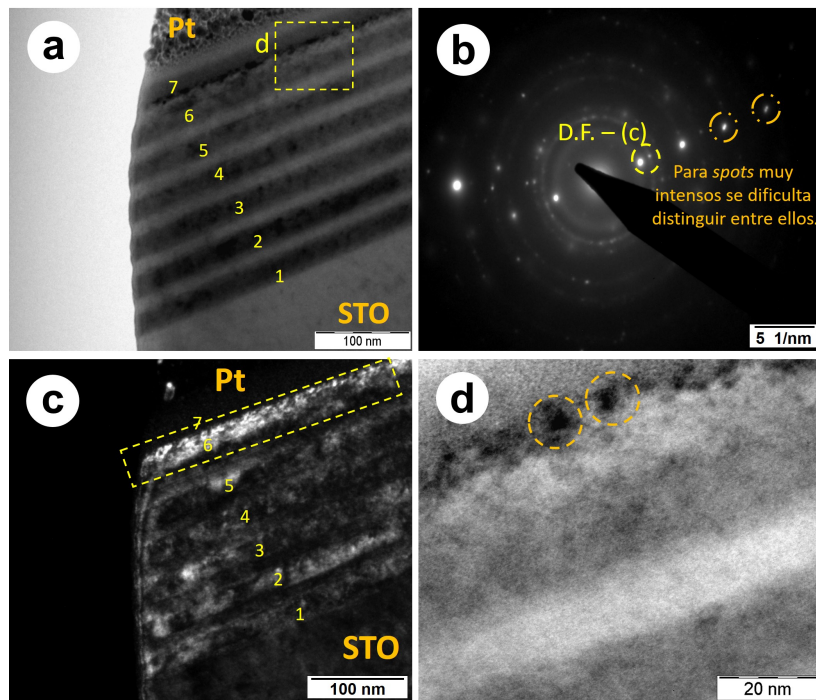


Figura 4.28: Muestra [LBMO16nm/BTO5nm], nominal. Se presenta en (a) una imagen de B.F. mostrando períodos y detalles de la superred, y se remarca en recuadro punteado zona de defectos-degradación. En (b) se adquiere un EDP a partir de (a) mostrando, en círculos segmentados naranjas, que los *spots* más intensos pueden cubrir a otros *spots* satélites. En (c) se aplicó D.F. sobre los puntos de difracción marcados por círculos segmentados amarillos. Adicionalmente se remarca la zona de alta difracción que coincide con la capa cercana a la barrera de defectos-degradación. Se etiquetan las capas, STO y Pt para orientarse. En (d) se presenta un acercamiento a región de degradación observada en (a) y (c), denotando el contraste de defectos presentes en las capas adyacentes.

mienzan a individualizar a medidas que se alejan del origen. Se vuelve interesante destacar la alta concentración de *spots* presentes en este EDP en comparación con otras muestras, lo cual puede ser atribuible a la alta coherencia estructural de esta muestra en particular, y que permite la observación de varios planos atómicos de la misma. Otro punto de alto interés es en el D.F. mostrado en (c), puesto que la capa inmediatamente posterior a la barrera de degradación-defectos destaca por su alto contraste de iluminación (difracta mucho), lo cual podría suponer un incremento abrupto del número atómico (elementos más pesados) junto a una alta simetría de los planos atómicos en esta capa en particular, provocando la alta difracción, aunque también podría estar relacionado con un cambio del espesor. Por último en (d) se presenta un acercamiento a la región de degradación, haciéndose visible una alta presencia de defectos e inhomogeneidades que destruyen la coherencia estructural de las capas en la superred. Es posible que este deterioro sea progresivo con el tiempo.

4.5. Mediciones superficiales de multicapas por AFM

En la fabricación de los dispositivos basados en películas delgadas, la rugosidad juega un papel importante, debido a que altos valores de la misma pueden provocar una pérdida de la coherencia estructural de las muestras, resultando en ejemplares de menor calidad y propiedades usualmente empobrecidas (ver caso “*orange peel*”[51]). Es importante destacar, a su vez, que interfases abruptas, con capas suaves y homogéneas reducen la densidad de defectos o artificios que destruyen la barrera aislante en dispositivos de tipo juntura túnel, siendo el fenómeno primordial utilizado en memorias MRAM [3, 117]. En particular en esta Sección se estudiará la interrelación entre los efectos de rugosidad e in-homogeneidades superficiales con propiedades estructurales como el espesor de la capa y la naturaleza del compuesto depositado.

La caracterización de las muestras se realizó en la superficie de las mismas mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM), barriendo la topografía superficial utilizando el modo “*tapping*”, detallado en el Capítulo de técnicas experimentales, Capítulo 3. Se eligió este método por sobre los demás puesto que tiene una mínima interacción con la muestra y una alta resolución, evitando de esta manera que la interacción con la punta pueda provocar cambios o desgaste de las muestras sensadas.

Definimos como textura a la desviación repetitiva o aleatoria de una superficie respecto al valor definido como altura cero²¹. La rugosidad se define como las irregularidades más cercanamente²² espaciadas dentro de la textura. La rugosidad puede ser cuantificada por el espaciado vertical entre la superficie real respecto a la ideal (con rugosidad y distribución de alturas nulas, $Z = 0$ ²³).

Usualmente en las caracterizaciones topográficas se desea obtener información que represente las características de toda la muestra. Sin embargo, normalmente es físicamente imposible hacer una caracterización completa, por lo que se deben seleccionar áreas representativas que demuestren las propiedades globales de cada espécimen. En base a esto se realizaron caracterizaciones superficiales de dos muestras patrón para distintas áreas con el objetivo de establecer un tamaño mínimo de muestreo. En la Figura 4.29 se presenta la rugosidad en función de la raíz del área de muestreo (cuadrada), para muestras de BSTO (a) y BTO (b) de las multicapas. Se observa que para el parámetro de rugosidad, áreas de barrido superiores a los $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ no implican cambios significativos, sin embargo, para áreas inferiores la rugosidad cambia considerablemente. Por tanto, las áreas superiores al tamaño crítico representarán un valor medio de la distribución de alturas de la textura y de defectos repartidos homogéneamente, mientras que para tamaños más pequeños dependerá fuertemente de la zona en

²¹Se puede definir en ocasiones como el valor medio de la distribución de alturas en una superficie.

²²Al menos un orden de magnitud inferior.

²³Valor de medio de las distribuciones de altura en la imagen.

la que se posicionó²⁴.

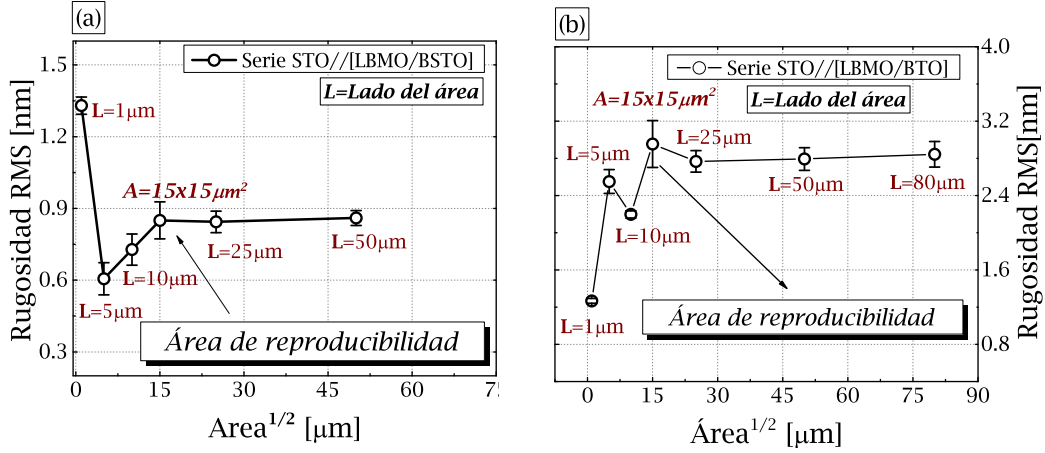


Figura 4.29: Rugosidad en función de la raíz cuadrada del área de barrido ($\sqrt{\text{Área}}$) para muestras representativas de la serie de BSTO (a) y BTO (b).

La rugosidad RMS (*Root Mean Square*) se define como sigue:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - 0)^2}{N}} \quad (4.7)$$

en donde Z_i corresponde a la altura de picos o valles medidos desde la superficie idealizada de altura nula ($Z = 0$). En el análisis cuantitativo de rugosidad, se puede usar el parámetro de rugosidad RMS, (R_q), en donde el cálculo se concentra en un mejor ajuste de las distintas alturas (respecto a la rugosidad media, R_a ²⁵), restándole importancia a la frecuencia espacial de los artefactos. Este parámetro es el más utilizado, puesto que refleja mejor la rugosidad característica de la muestra y será el parámetro elegido para la caracterización de las muestras.

Para superficies suaves y homogéneas, como el caso de un sustrato de STO nuevo y limpio, la distribución de alturas puede ser bien representada por un ajuste de tipo Gaussiano, en donde la mayoría de las alturas se encuentran concentradas alrededor de $Z = 0$. La rugosidad de dicha superficie también será pequeña y homogénea, y debería ser consistente con el ancho de pico (w) de la distribución. De acuerdo con la función gaussiana [118]:

$$f(x) = A * \exp \left\{ -\frac{(x - x_c)^2}{2w^2} \right\} \quad (4.8)$$

en donde $x_c = 0$ corresponde al centro de la función, w el ancho de la distribución

²⁴Se puede posicionar en áreas densas o escasas en defectos o en texturas de distribuciones mayores de altura.

²⁵ $R_a = (1/N) \cdot |\sum (Z_i)|$

(desviación estándar) y A la amplitud. A continuación, en la Figura 4.30, se presenta una imagen de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ en representación tridimensional de la superficie de un sustrato de SrTiO_3 (STO), en el cual se extrajo un histograma de la distribución de alturas en relación a su superficie ideal ($Z = 0$).

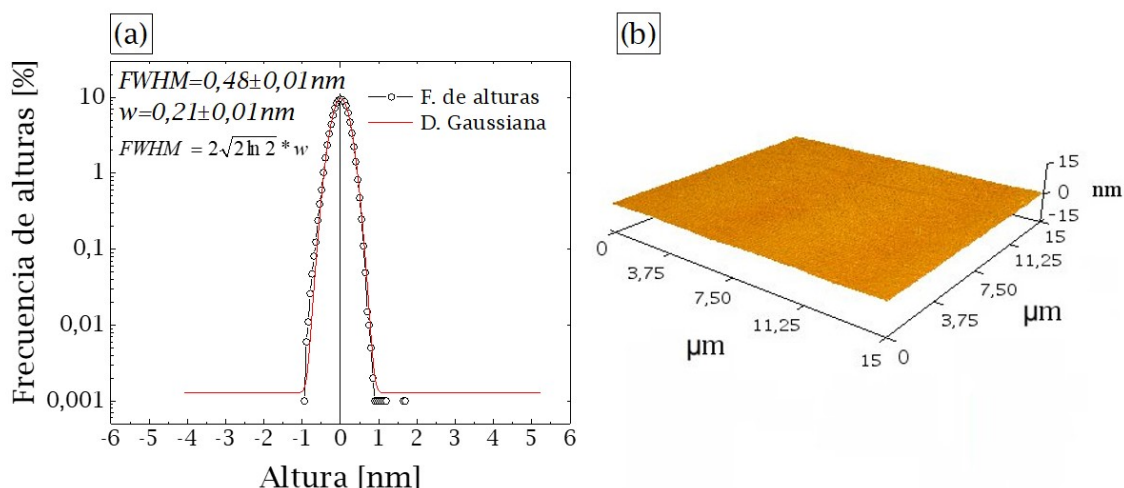


Figura 4.30: Histogramas de alturas topográficas para sustrato de STO con su respectivo ajuste gaussiano (a) y representación 3D topográfica del área ($15 \times 15\ \mu\text{m}^2$) barrida (b) para el sustrato. Medición realizada en modo *tapping* en un AFM.

En la Figura 4.30 se observa un buen acuerdo entre la función Gaussiana propuesta en el ajuste y la distribución de alturas experimental, lo cual es coherente con una baja densidad de defectos y rugosidad suave. Por su parte, el ancho de la distribución (w) viene determinado por la desviación estándar (σ) respecto del valor central ($x_c = 0$) de la función gaussiana y corresponde a la variación o dispersión del conjunto de valores de altura, y está intrínsecamente relacionado con la rugosidad RMS. De esta forma se halló en la Figura 4.30, mediante la distribución gaussiana en el histograma, un ancho de pico de $w = 0.21 \pm 0.04\ \text{nm}$ consistente con una rugosidad RMS de $0.24 \pm 0.05\ \text{nm}$ obtenida mediante el barrido topográfico.

Una distribución Gaussiana de alturas es característica de superficies limpias y poco rugosas. Sin embargo, cuando la rugosidad se encuentra distribuida menos homogéneamente y hay mayor influencia de factores extrínsecos, es usual hallar “sesgos” (*skewness*) en las tendencias de distribución de alturas, y en ocasiones con distribuciones bien complejas. En estos casos no basta con un simple ajuste gaussiano. De hecho normalmente se observan distribuciones de tipo log-normal o combinaciones de ésta con la distribución gaussiana. En los casos más extremos, en muestras muy sucias y/o muy rugosas se observan distribuciones asimétricas.

La Figura 4.31 muestra imágenes e histogramas de dos sustratos de STO, uno con

una superficie y propiedades deterioradas (izquierda), y otro limpio y homogéneo (derecha). Esta comparación tiene dos objetivos, por un lado demostrar que sustratos que no han sido expuestos al ambiente (fuera del empaquetamiento) pueden sufrir pasivación y contaminación de la superficie, presentando distribuciones de alturas y defectos sesgados que sobresalen de la superficie ideal, y cuya distribución de alturas no puede ser ajustada por un modelo gaussiano en el histograma; y por otro lado demostrar que el procedimiento de corte y limpieza anterior al depósito de las muestras no implica una contaminación significativa de la superficie del sustrato, si no que todo lo contrario, puede provocar una reducción de la contaminación; tal como se evidencia en la rugosidad de (a.ii,b.ii) respecto al sustrato deteriorado en la Figura 4.31. Esto pone de manifiesto la necesidad de analizar las propiedades topográficas de los sustratos, previo a su utilización en el depósito de las muestras, para reducir efectos extrínsecos en el crecimiento de las superredes. En la Figura 4.31, se observa una mayor presencia de defectos en la imagen topográfica de (a.i) respecto de (a.ii), acompañado con una mayor rugosidad RMS neta (1.6 ± 0.4 nm) respecto del sustrato recocido²⁶ que presenta (0.7 ± 0.2 nm). Esto se ve respaldado por lo observado en los histogramas, en donde para el sustrato envejecido, (b.i), se observa un mayor rango de distribuciones de alturas (abarcando prácticamente entre ~ -5 a 35 nm) y necesitando una combinación de funciones gaussiana y dos contribuciones tipo log-normal para poder modelar el comportamiento de la distribución de altura en (b.i). Por su parte, en (b.ii), la distribución de alturas puede modelarse básicamente con una función gaussiana y con un rango de alturas mucho más acotado (± 5 nm). En (b.i) ocurre un sesgo de alturas tendiendo a valores positivos, es decir, existen defectos que sobresalen de la superficie idealizada ($Z = 0$) y que en general son modeladas por las distribuciones tipo log-normal.

Para el análisis de las imágenes topográficas medidas por AFM, se analizó la rugosidad total RMS (T. Rug. RMS) y la rugosidad de base RMS (Rug. Z. RMS) que corresponden a la rugosidad RMS del área completa barrida y de un área seleccionada que presenta una baja densidad de defectos respectivamente. Esta separación se hace para diferenciar más fácilmente la rugosidad intrínseca de la muestra, dada por la zona libre de defectos. Esta rugosidad de base puede quedar enmascarada por efectos extrínsecos que pueden tener una gran influencia en los valores de rugosidad totales.

En las Figuras 4.32 y 4.33 se presentan imágenes de *films* del compuesto ferroeléctrico (BSTO y BTO) y ferromagnético, respectivamente. En ambas Figuras, la fila de arriba corresponde a distribuciones bi-dimensionales de altura con su respectiva escala de alturas a los costados (± 15 nm), mientras que la fila de abajo corresponden a representaciones tridimensionales de la misma imagen.

En las Figuras de los *films* de compuestos FE y magnéticos (4.32 y 4.33) se obser-

²⁶Recocido en horno durante 5hrs, entre 500-800°C a presión atmosférica.

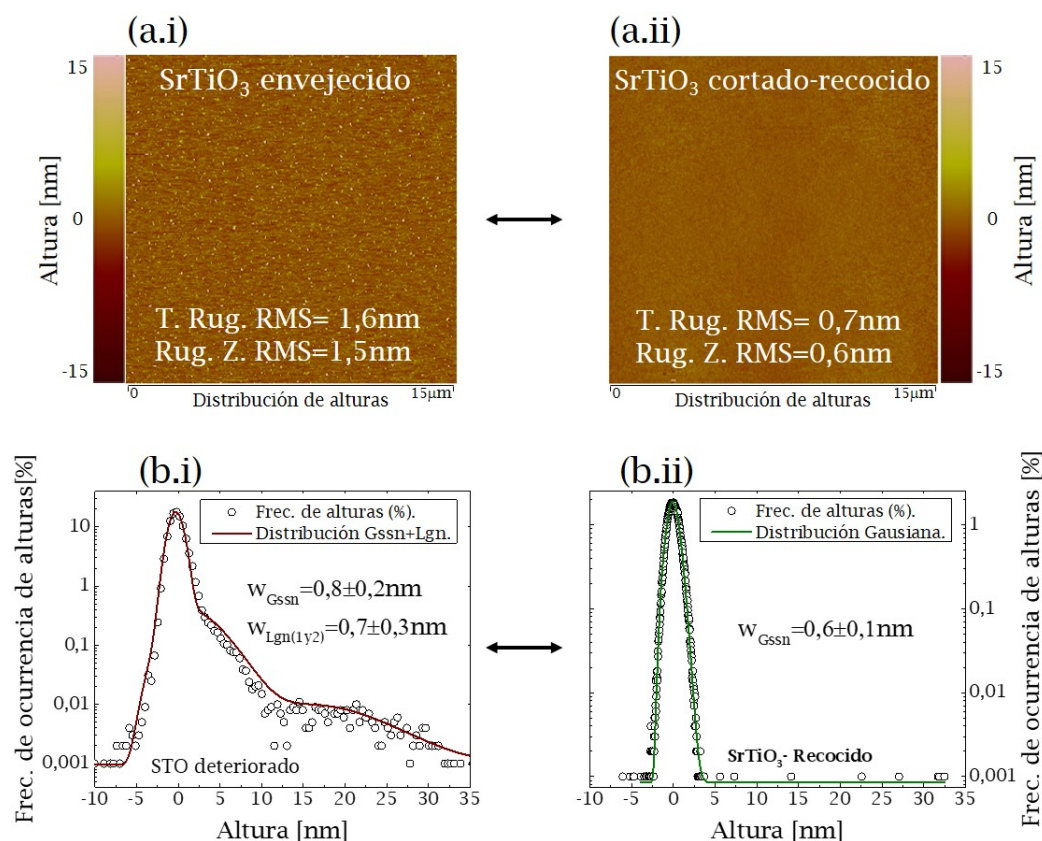


Figura 4.31: Imágenes topográficas de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ de un sustrato de STO deteriorado por el tiempo (a.i) y otro sustrato nuevo, cortado y recocido (a.ii). Se compara también los histogramas del sustrato envejecido (b.i) y el recocido (b.ii), obtenidos por *software* a partir del barrido topográfico.

van comportamientos interesantes de destacar. El BTO depositado sobre STO presenta una rugosidad mayor a la medida para la muestra de BSTO sobre STO. Sin embargo, la muestra con BTO resulta más homogénea que la de BSTO, es decir, presenta una superficie con un mayor rango de distribuciones de alturas, pero equitativamente repartidas a lo largo del área de medición, mientras que por el contrario, la muestra con BSTO presenta poco rango de distribución de alturas y algunos defectos localizados en el área de barrido. Estas características se pueden verificar en la Figura 4.34, donde se muestran los histogramas para los *films* ferroeléctricos BSTO y BTO. De esta manera se puede destacar la distribución de alturas en el *film* de BTO que muestra un comportamiento bimodal, claramente evidenciado en el histograma 4.34 (b), y que se le atribuye a la presencia (homogénea) en la superficie tanto de alturas positivas como negativas. Se estimó un ancho *gaussiano* ~ 0.3 nm para la distribución bi-modal y un ancho de ~ 3 nm para la distribución log-normal. Adicionalmente, en la Figura 4.32 se observa que el *film* de BTO presenta la misma rugosidad por zona (4.5 ± 0.9 nm) que en toda el área (4.4 ± 0.8 nm), a diferencia del BSTO que varía notablemente (1.9 ± 0.1 nm total, y 1.0 ± 0.2 nm base). Estos valores refuerzan la idea anterior y podrían ser

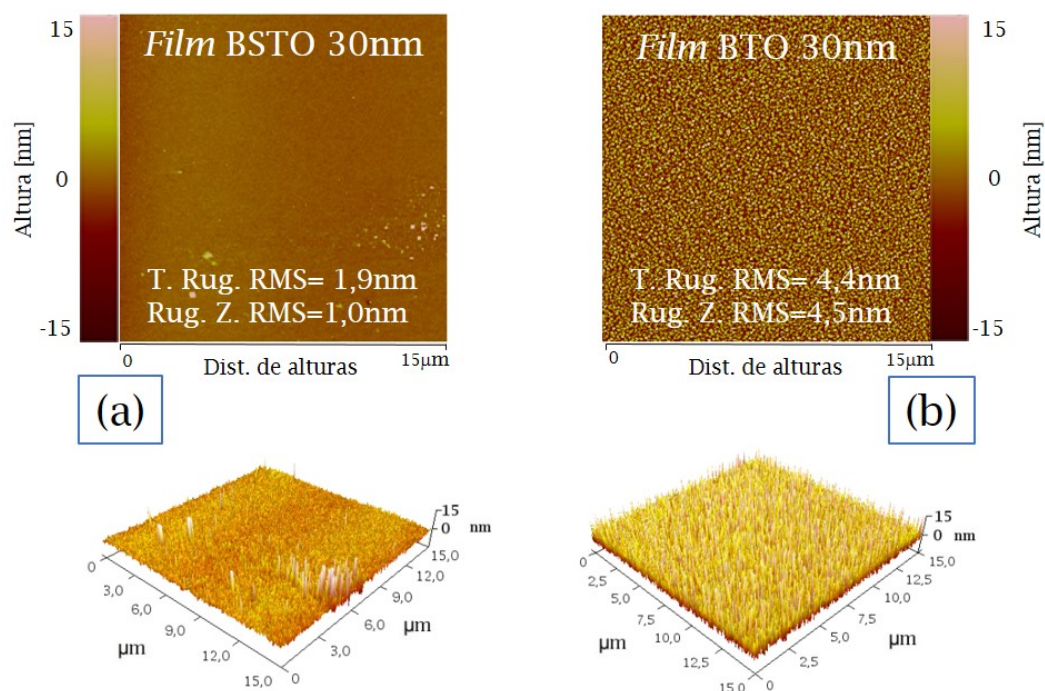


Figura 4.32: Se presentan imágenes AFM de distribuciones de altura bidimensional (fila superior) y tridimensional (fila inferior) para *films* de BSTO (a) y BTO(b).

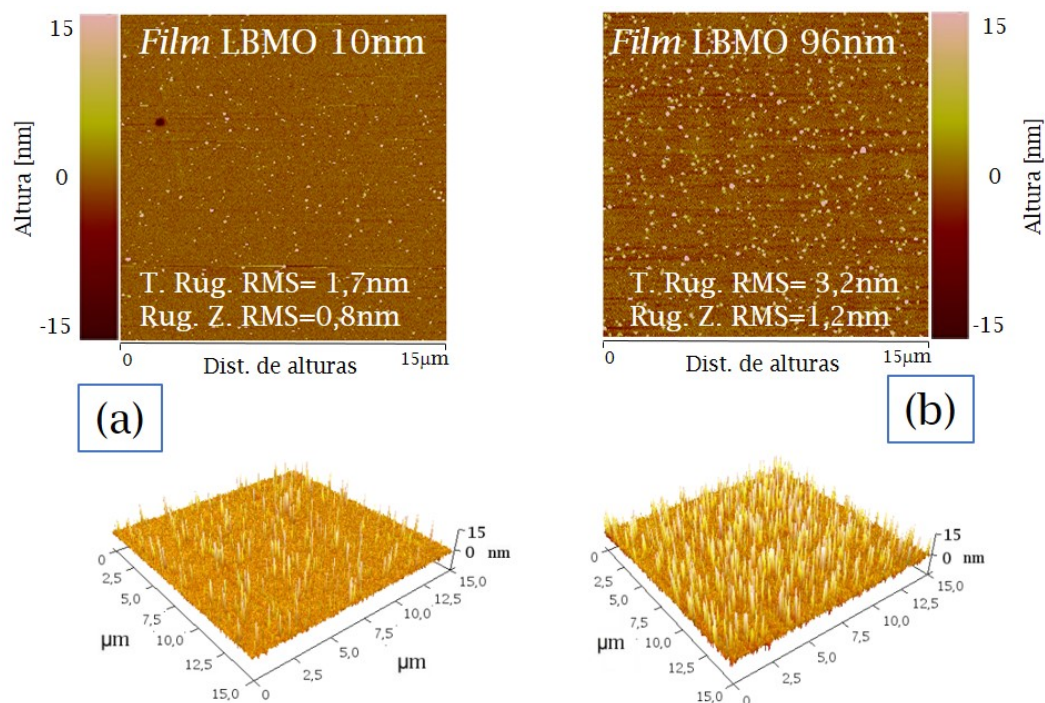


Figura 4.33: Se presentan imágenes AFM de distribuciones de altura bidimensional (fila superior) y tridimensional (fila inferior) para *films* de LBMO de 10 nm (a) y 100 nm (b).

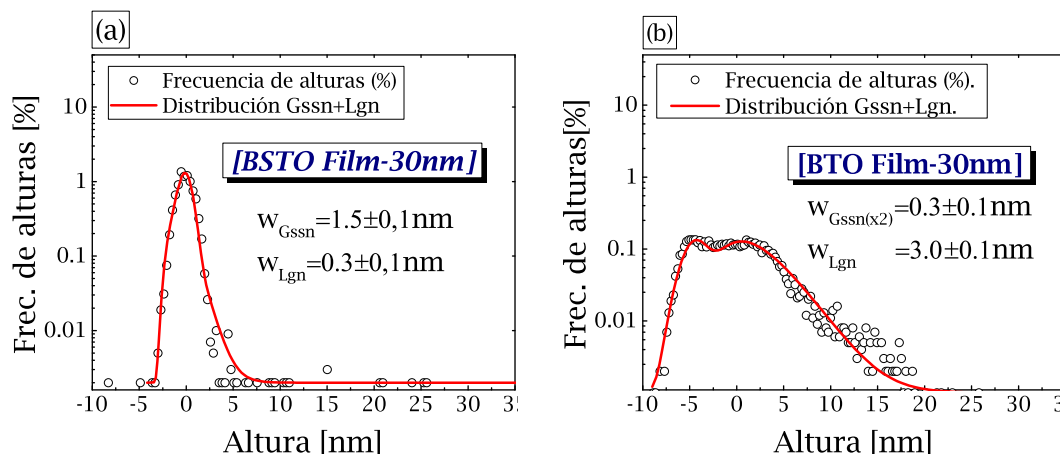


Figura 4.34: Histograma de distribución de alturas según su frecuencia de ocurrencia (%) para los *films* ferroeléctricos de la figura 4.32. A la izquierda se presenta el histograma de BSTO (a) y a la derecha el de BTO (b).

utilizados como parámetros de homogeneidad.

En la Figura 4.33 de *films* de LBMO de distinto espesor, se muestran sesgos positivos de altura en ambos casos (arteficios que salen del plano o superficie idealizada), pero con un cambio notorio en la densidad de defectos que incrementan la rugosidad RMS. En particular, este incremento está en concordancia con la idea de que la rugosidad se incrementa al aumentar el espesor en las muestras, lo cual ha sido reportado en la literatura en varias ocasiones [119–121]. En la muestra de menor espesor (10 nm) se hallaron rugosidades de 1.7 ± 0.4 nm (total) y 0.8 ± 0.2 nm (base), y en la de mayor espesor (96 nm) de 3.2 ± 0.8 nm (total) y 1.3 ± 0.3 nm (base).

A continuación, en 4.35 y 4.36 se presentan imágenes topográficas (columna izquierda) e histogramas (columna derecha) de distribución de alturas para muestras multicapas de LBMO/BSTO y LBMO/BTO respectivamente, en ambas series para dos valores distintos de espesor de la manganita. Se presentan *insets* que destacan el ajuste de la distribución, resaltando las contribuciones gaussianas y log-normal por separado.

Tal como se describió con anterioridad, se notan distribuciones de altura con sesgos marcadamente positivos y aparecen como las contribuciones de alturas positivas en los histogramas (“colas” hacia valores positivos de alturas). Algunas de estas alturas tienen una baja frecuencia de ocurrencia, por lo que probablemente representan defectos aislados y localizados, que contribuyen con la in-homogeneidad de la muestra, tal como se observa en 4.36 (b). Estos defectos bien localizados se mezclan con la superficie idealizada ($Z = 0$) de las muestras, y contribuyen principalmente en la magnitud de la rugosidad. Su baja frecuencia de aparición impide que sean bien percibidos en los histogramas, por lo cual el ancho del ajuste difiere notablemente de la rugosidad RMS de la imagen, sin embargo, los anchos resultan más consistentes con la rugosidad zonal

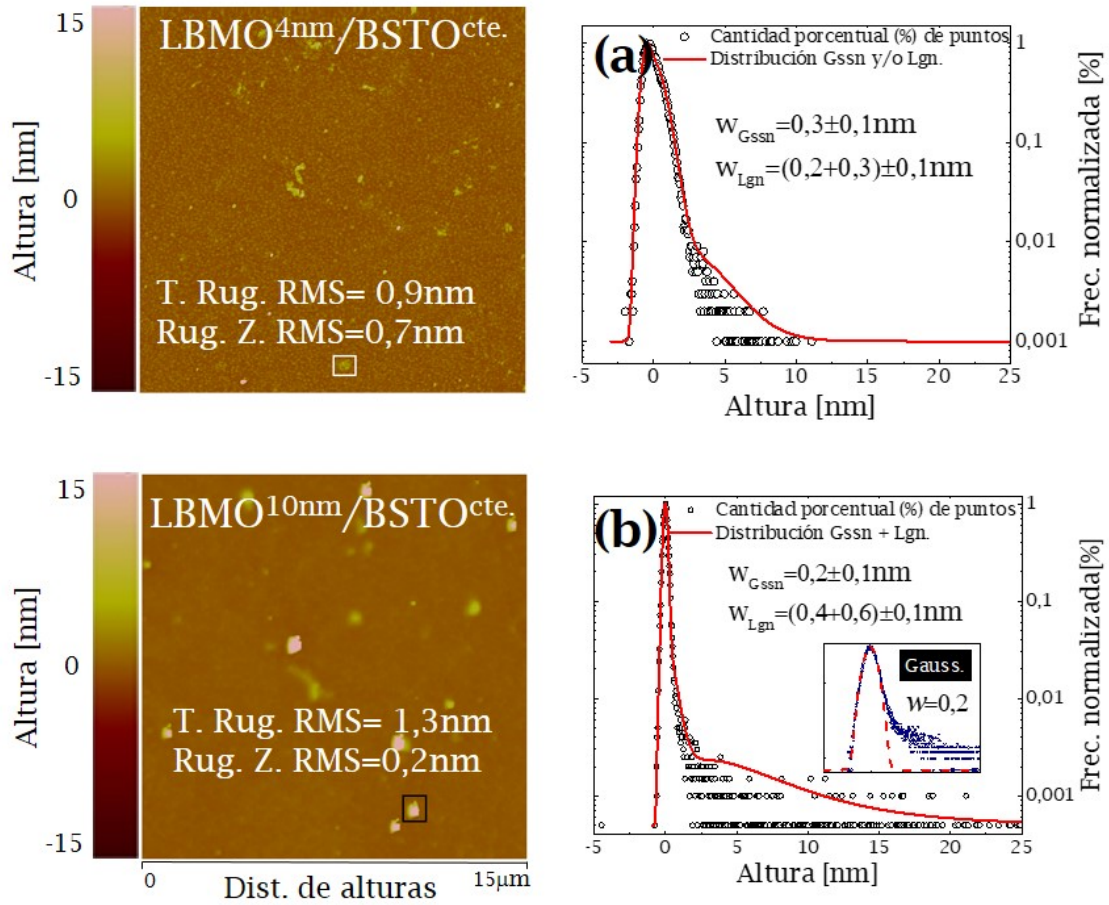


Figura 4.35: Topografía de las superredes de BSTO para dos valores de espesor de LBMO. Se presentan las imágenes de distribución de alturas (izquierda) e histogramas (derecha) para muestras de 4 nm (a) y 10 nm (b) de espesor de la capa magnética. En (b) se presenta un *inset* con un ajuste gaussiano sobre la distribución de alturas, resaltando la exclusión de las distribuciones de alturas grandes.

en la distribución de alturas de (b). El sesgo de las alturas, cuantificada por los valores de *skewness* (no mostrados), presentan en su totalidad tendencias y valores positivos, es decir, que la distribución de alturas presenta una tendencia a salir del plano (poca presencia de huecos o rupturas). Esta característica puede estar relacionada tanto con el depósito mismo como con agentes externos (contaminantes) adquiridos en la breve manipulación de las muestras.

En la Figura 4.36 se resaltan las distribuciones bimodales que tienden a fusionarse con la distribución principal. Respecto a una de las posibles naturalezas de estos defectos, muchos autores han mencionado que los *clusters* de diversos tamaños podrían ser considerados como ensamblajes de “super-átomos” que formarían estructuras cristalinas ordenadas en analogía a los enfoques de películas delgadas depositadas por átomos (*sputtering*) [122]. De esta forma, un estudio más profundo permitiría analizar en detalle la asimetría de los histogramas y asociarles con diferentes etapas de *clusters*-3D.

En la Figura 4.37 se presentan gráficas de rugosidad en función del espesor de LB-

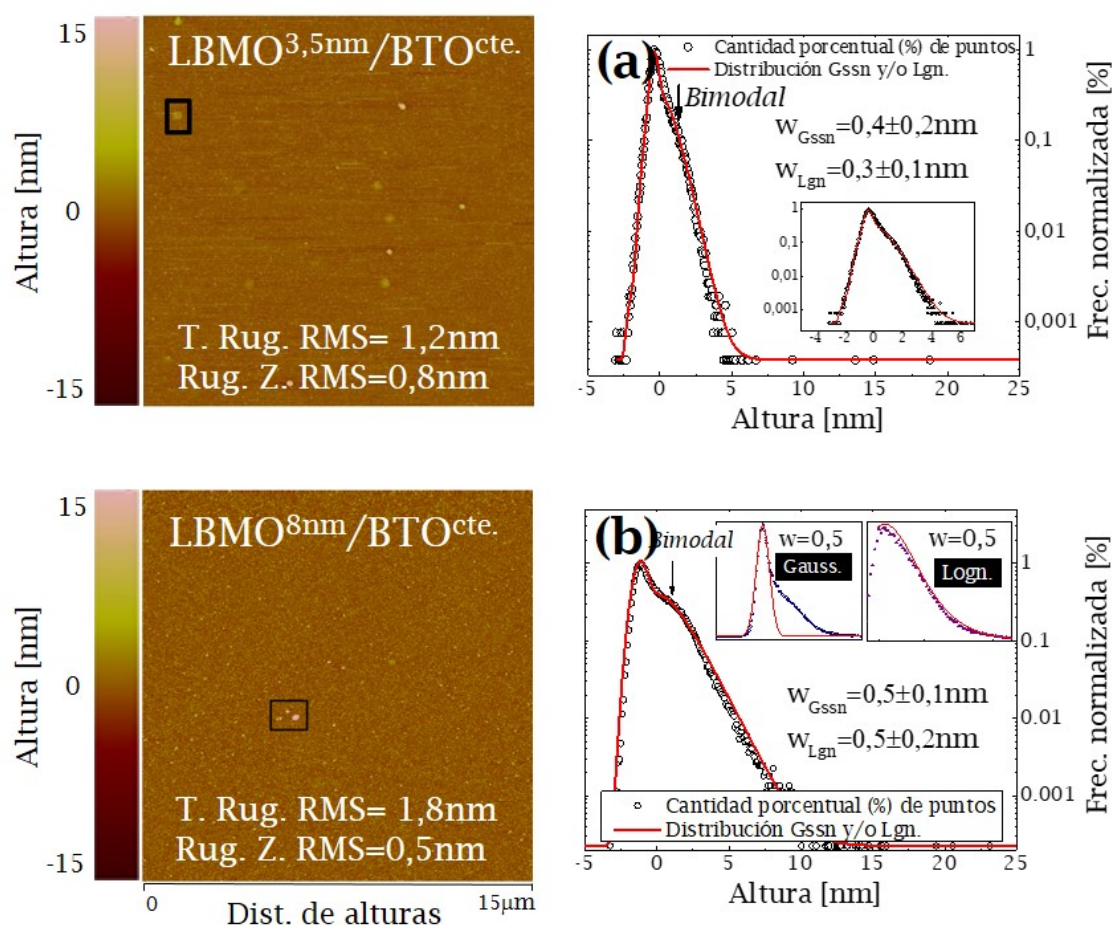


Figura 4.36: Topografía de alturas para la serie basada en BTO para dos valores de espesor de LBMO. Se presentan imágenes de distribución de alturas (izquierda) e histogramas (derecha) para las muestras de 3.5 nm (a) y 8 nm (b) de capa magnética. En (a) se presenta un *inset* que permite apreciar mejor el ajuste, y en (b) se presentan *insets* de la contribución gaussiana y log-normal por separado.

MO para ambas series de muestras, BSTO (izquierda) y BTO (derecha), manteniendo constante el espesor de la capa aislante. En primera instancia la rugosidad media de las muestras de BSTO, $1.1 \pm 0.4 \text{ nm}$, resulta menor a la observada por la serie de BTO, $2.1 \pm 0.7 \text{ nm}$. Esto es consistente con lo observado en las imágenes de la Figura 4.32, en donde se observa una mayor presencia de defectos superficiales. Es probable que éstos sean propagados desde las interfaces. En la Figura 4.37 (a) se observa una tendencia de incremento lineal de la rugosidad con el espesor de capa magnética.

En las Figuras 4.38 y 4.39 se presentan histogramas (columna derecha) e imágenes de distribución de altura bidimensional (columna izquierda) para muestras multicapas basadas en BSTO y BTO, respectivamente. En ambos grupos se varió el espesor ferroeléctrico (FE) y se mantuvo el espesor de la manganita constante. Tanto en la serie de BSTO como la de BTO el incremento de espesor FE parece decrecer el rango de distribución de alturas en los histogramas, observándose en general picos más angos-

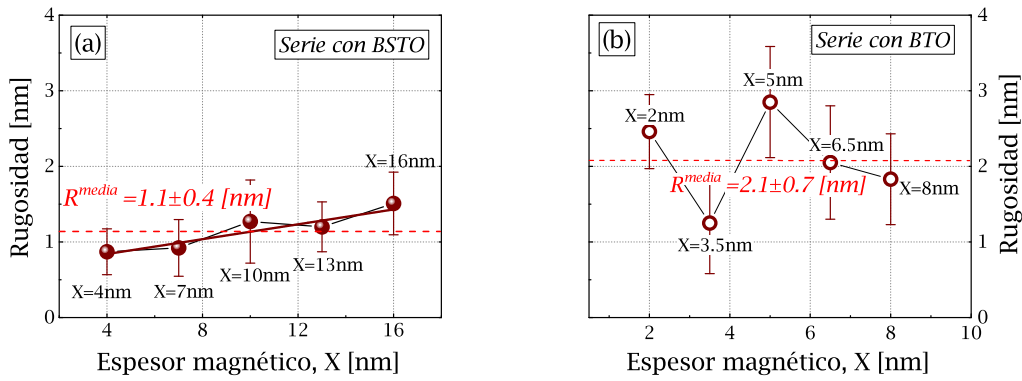


Figura 4.37: Rugosidad en función del espesor de capa ferromagnética para muestras multicapa con BSTO (a) y BTO (b), manteniendo el espesor ferroeléctrico constante.

tos. En estas series, variando la capa FE, no se observan distribuciones bimodales de frecuencias de ocurrencias considerables como se apreció en la Figura 4.36, de capa FM variable. En general, tanto para la Figura 4.38 como para la Figura 4.39, se observan valores bajos de rugosidad, indicando una reducida presencia de defectos superficiales. De hecho, los histogramas de la topografía son bastante simétricos y similares a una distribución Gaussiana. La excepción parecen ser las muestras correspondientes a espesores chicos de BSTO y BTO (1.5 nm). El motivo de esto no es claro.

En la Figura 4.40 se presenta la rugosidad superficial en función del espesor FE para muestras multicapas de la serie con BSTO (círculos oscuros-llenos) y con BTO (círculos vacíos-claros), manteniendo la capa FM constante. Para la Figura 4.40 se calculó la rugosidad media para ambas series de muestras, encontrándose una rugosidad de 1.5 ± 0.4 nm y 2.1 ± 1.1 nm para la serie basada en BSTO y BTO, respectivamente. Dentro del error experimental, ambas series de muestras presentan valores de rugosidad equivalentes. En general se observan comportamientos similares, aunque las variaciones observadas son más pequeñas para las superredes de LBMO/BSTO. Se observa un comportamiento creciente para espesores chicos de la capa FE (< 3 nm), llegando a un máximo en 3 nm, y luego decreciendo con el incremento en espesor de la capa FE. Sólo para la serie con BTO se observó un incremento para espesores más grandes del FE (10 nm), y no se descarta que pudiera deberse a la presencia de defectos superficiales en el sustrato, dada la amplia diferencia con la sistemática seguida. Este comportamiento observado para ambas series, parece indicar que existe un espesor crítico (~ 3 nm), valor que es muy similar al valor crítico para la relajación de tensiones biaxiales, y que marca en general un cambio en el modo de crecimiento, pasando de sistemas tensionados a sistemas más desordenados, con relajación del campo de tensiones.

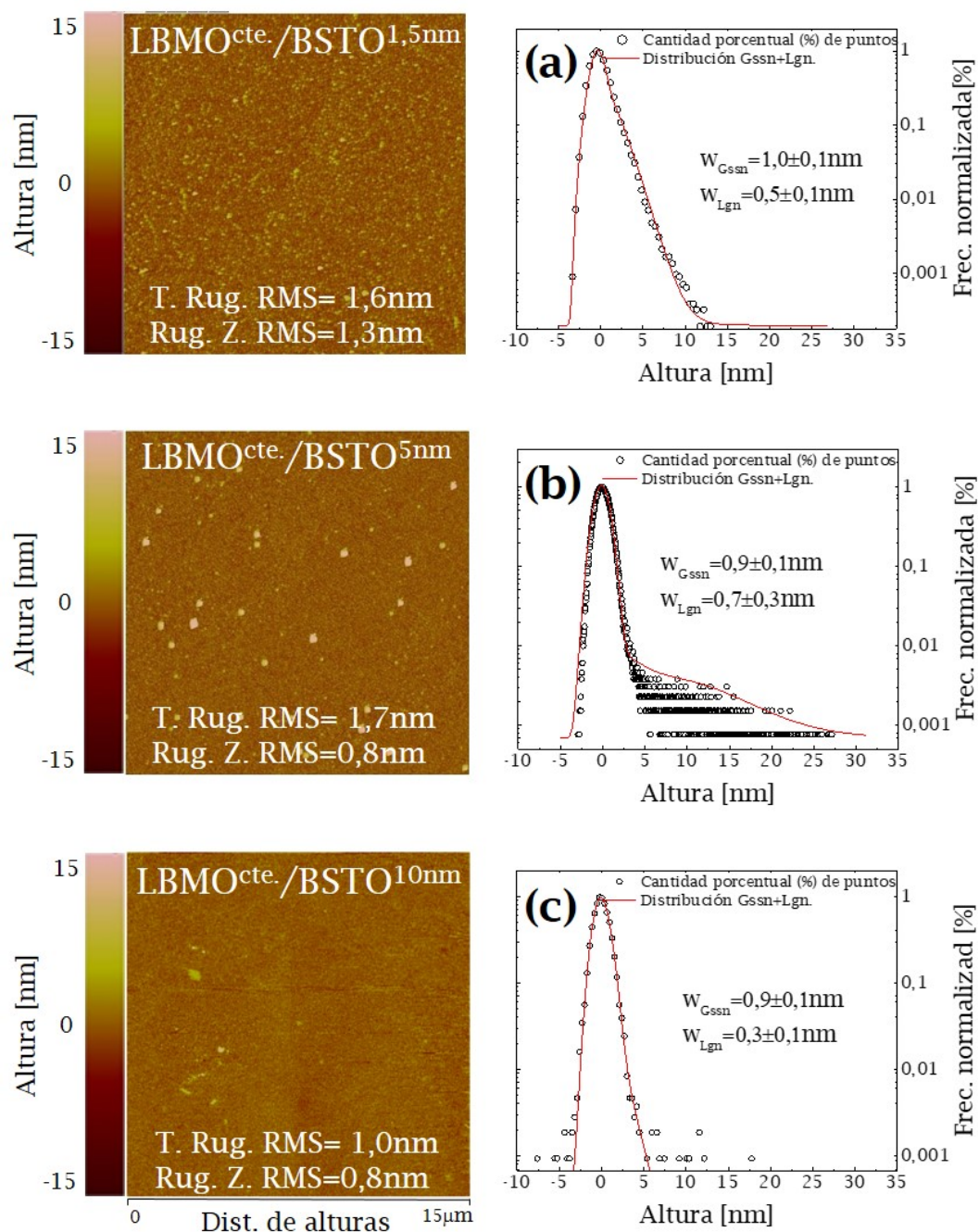


Figura 4.38: Imágenes de AFM de topografía de las superredes para la serie basada en BSTO variando el espesor FE. En la columna izquierda se presentan imágenes de $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ de distribución de alturas e histogramas en la columna derecha para espesores FE representativos de 1.5 nm (a), 5 nm (b) y 10 nm (c). Se realizaron ajustes de modelos gaussiano y log-normal combinados para la distribución de alturas en los histogramas.

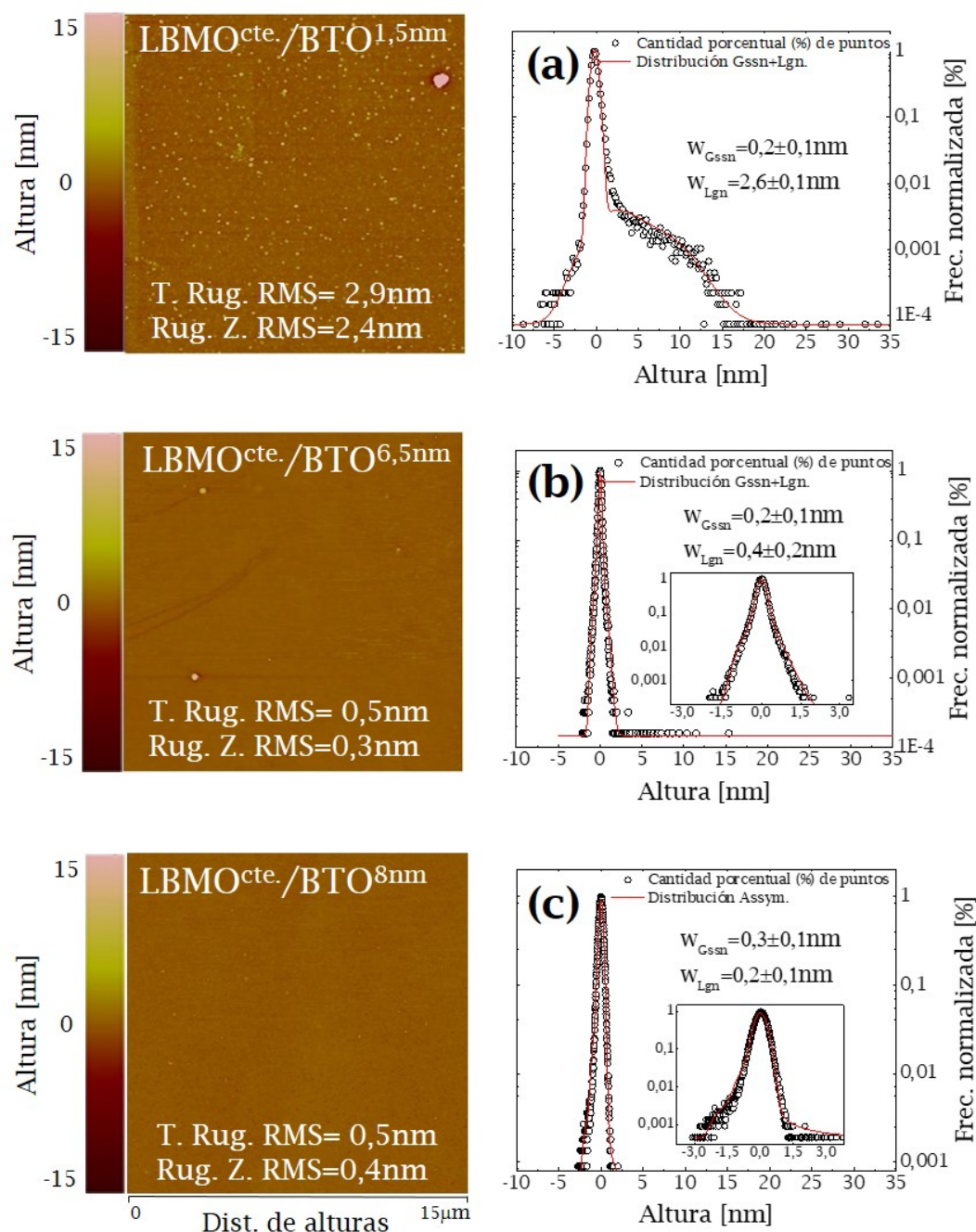


Figura 4.39: Imágenes de AFM de topografía de las superredes para la serie basada en BTO y variando el espesor FE. En la columna izquierda se presentan imágenes de $15\ \mu m \times 15\ \mu m$ de distribución de alturas y los histogramas correspondientes en la columna derecha para espesores FE representativos de 1.5 nm (a), 6.5 nm (b) y 8 nm (c). En (b) y (c) se presentan *insets* para poder observar mejor el ajuste y distribución de alturas en un rango más acotado.

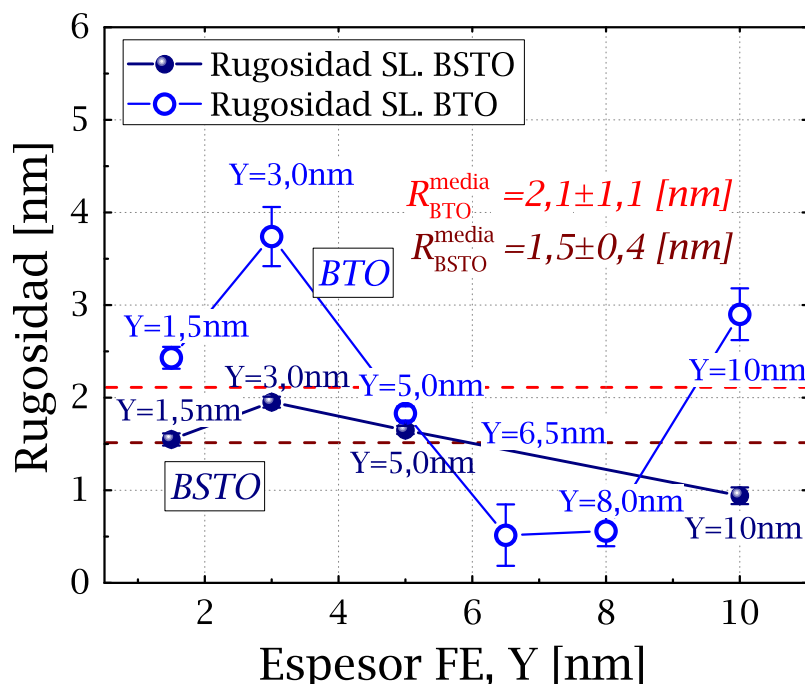


Figura 4.40: Rugosidad en función del espesor de la capa ferroeléctrica para muestras multicapa con BSTO (símbolos llenos) y BTO (símbolos vacíos), manteniendo el espesor ferromagnético constante.

4.6. Estudio de vacancias de oxígeno en bicapas de LBMO/BSTO

El crecimiento y control de las propiedades físicas de los óxidos puede ser difícil. En particular, la oxigenación de las muestras es importante debido a que las vacancias de oxígeno constituyen fuentes de defecto comunes en nano-estructuras de óxidos [123], así como también pueden ser responsable de aplicaciones interesantes, tales como dispositivos memristores [124]. A continuación se estudia la influencia de la presión de oxígeno, en el proceso de enfriamiento post-depósito, en las propiedades de “tuneleo” de las barreras ferroeléctricas de BSTO crecidas sobre electrodos de LBMO. Además se utiliza un modelo de descripción fenomenológica con el fin de obtener información crítica sobre la estructura y propiedades eléctricas de las capas ultra-delgadas de BSTO usando CAFM.

4.6.1. Procedimiento de fabricación y medición de bicapas de distinta oxigenación

Para el proceso de fabricación de las bicapas se utilizó el procedimiento descrito en el Capítulo de técnicas experimentales, Capítulo 3, con la única particularidad que se

varió la presión de oxigenación al enfriar las muestras (*free-cooling*), usando 13.3 kPa y 667 Pa (100 y 5 Torr) para las muestras con bicapas oxigenadas y desoxigenadas, respectivamente. En las bicapas sólo se varió el espesor superficial de capa ferroeléctrica (FE) de BSTO depositado sobre un electrodo de espesor constante de alrededor de 32 ± 2 nm. El espesor del electrodo magnético (LBMO) se hizo grueso para asegurar una correcta conducción, incrementando la calidad de la barrera de BSTO. Por otro lado, las capas de BSTO depositadas sobre el electrodo de manganita fueron de 2; 4.5 y 7 nm tanto oxigenadas como desoxigenadas, con el objetivo de estudiar las propiedades de conducción de las muestras en ambas condiciones y para diferentes espesores de la barrera aislante.

Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un CAFM (microscopio de fuerza atómica conductor²⁷, ver Subsección 3.2.1 del Capítulo 3) utilizando puntas conductoras dopadas con diamante. Para mantener la reproducibilidad se fijó el mismo valor de deflexión de la punta y un voltaje de polarización (*bias*) de 5.2 V²⁸.

4.6.2. Análisis de las propiedades de transporte a través de la barrera aislante y efectos de la presión de oxígeno

Para poder estudiar correctamente los efectos de la oxigenación sobre las bicapas, se realizaron caracterizaciones y mediciones rutinarias de carácter magnéticos y de difracción.

En la Figura 4.41 se observó que las muestras presentan un buen crecimiento cristalino texturado en la dirección de crecimiento (en \hat{c}), perpendicular al sustrato. La posición del pico texturado de la bicapa no presentó diferencias sustanciales al variar la oxigenación, lo que permite inferir que la oxigenación no produce tensiones significativas sobre la celda unidad, y la variación de oxígeno inducida no afecta significativamente a la composición general de los materiales. Al mismo tiempo, se observaron buenas propiedades magnéticas, con $T_C \sim 270$ K y $H_c \sim 120$ Oe, siendo coherentes con lo observado para el material masivo, en los dos casos.

En primera instancia no se observaron cambios apreciables para muestras oxigenadas o desoxigenadas en lo referente a las propiedades magnéticas, a pesar de que en la literatura se ha reportado que las vacancias de oxígeno conllevan un decrecimiento de la temperatura de Curie e incremento resistivo en *films* de manganitas [125]. Este comportamiento invariante (de la magnetización) frente a las vacancias se cree atribuible a la misma capa protectora de BSTO sobre el LBMO, que previene que los efectos de las vacancias de oxígeno actúen directamente sobre el electrodo magnético, es decir,

²⁷Para puntas “DDESP-V2”, de diamante dopadas con boro, de radio de curvatura ~ 100 nm de la compañía Burker

²⁸Exceptuando para muestras de 2 nm y *film* que saturaban a dicho voltaje.

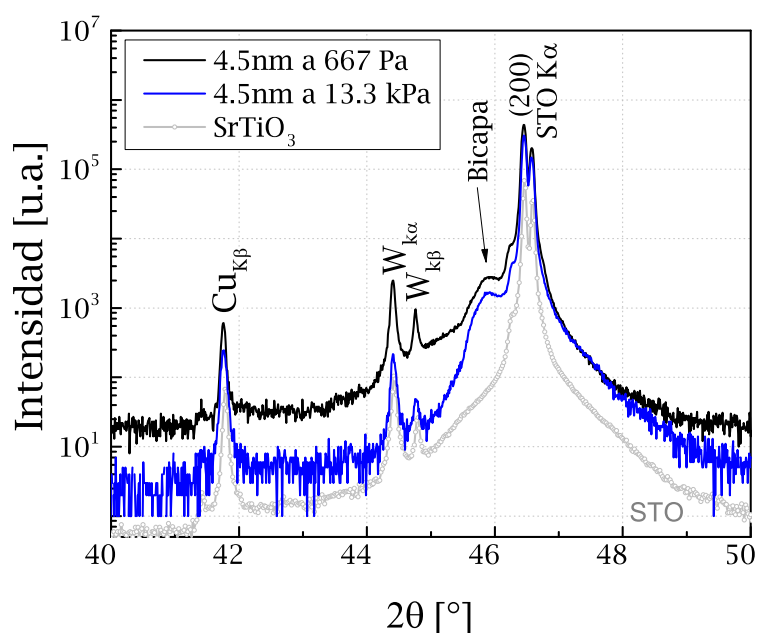


Figura 4.41: Difractograma de bicapas de LBMO(32 nm)/BSTO(4.5 nm) desoxigenada (línea negra) y oxigenada (línea azul) depositadas sobre STO.

actuando como una barrera a la difusión de vacancias de oxígeno.

En la Figura 4.42 se muestran imágenes topográficas (izquierda) y de CAFM (derecha) de bicapas de LBMO/BSTO para diferentes espesores de capa aislante. Se presentan paralelamente muestras de igual espesor y distinta oxigenación, para 667 Pa y 13.3 kPa en la columna izquierda y derecha respectivamente. Se incluye en la parte superior de la serie imágenes de referencia del *film* de manganita a modo de comparación. Se puede apreciar en la Figura 4.42 que el voltaje de polarización fue el mismo para todas las muestras exceptuando la de menor espesor ferroeléctrico, 2 nm, y el *film* de manganita. En dichas mediciones se debió recurrir a voltajes de polarización menores, de 4 V y 1 V para la muestra 2 nm y el *film* respectivamente. Esto se debió a que el sensor CAFM saturaba para los voltajes típicos de 5.2 V impidiendo la comparación entre muestra oxigenada y desoxigenada. En el *film* de manganita se observó que saturaba para voltajes ligeramente superiores a 1 V, indicando una buena conducción eléctrica.

Del análisis topográfico, en la Figura 4.42, se deduce que en general las muestras presentan una baja rugosidad RMS, $\sim 0.5 \pm 0.1$ nm y una densidad de defectos superficiales cercana a $0.3 \text{ def./}\mu\text{m}^2$ ²⁹, siendo coherente con lo observado en sistemas similares [126]. Este tipo de defectos usualmente pueden representar *pinholes* en muestras tipo bicapas, con ualtos valores de conductancia en comparación con el resto de la barrera. Aunque la densidad de defectos varía de muestra en muestra, se estima que este valor puede oscilar entre 0.1 a $>1 \text{ def./}\mu\text{m}^2$ y probablemente se encuentre fuertemente rela-

²⁹Aquí def. corresponde a defectos superficiales o artificios externos

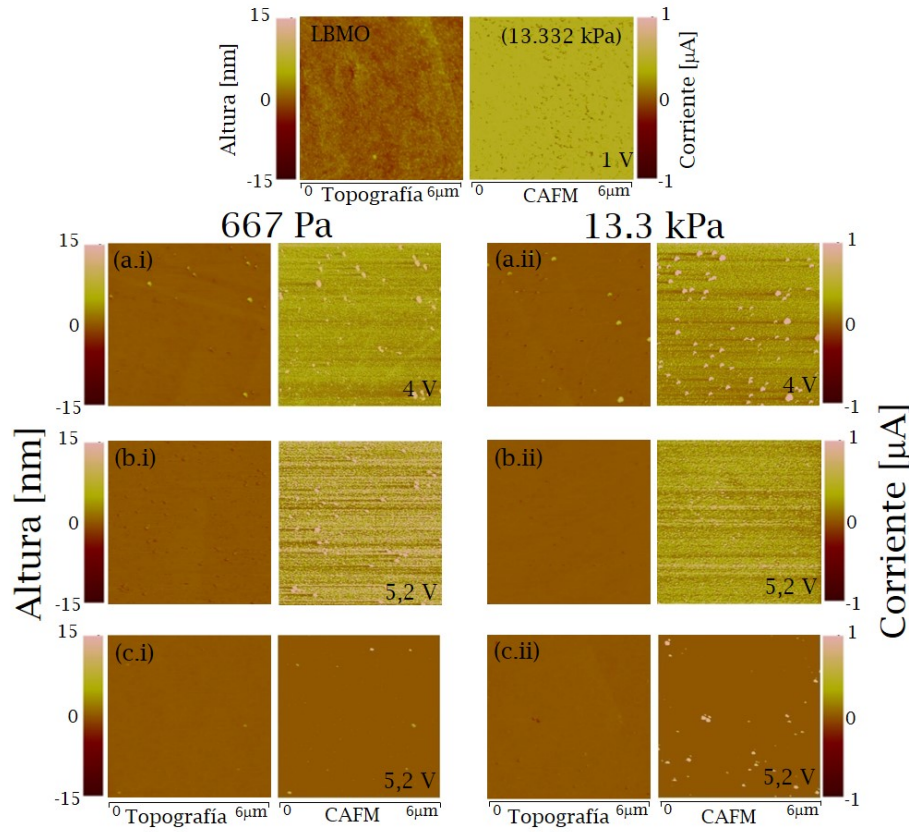


Figura 4.42: Imágenes de $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ topográficas (izquierda) y CAFM (derecha) de bicapas de $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ y $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ crecidas sobre SrTiO_3 con diferentes espesores de BSTO: 2 nm(a); 4.5 nm(b) y 7 nm (c). Se muestran las dos presiones de oxigenación aplicadas durante el enfriamiento de las muestras, 667 Pa (i) y 13.3 kPa (ii). Se incluyen imágenes topográficas y de CAFM del electrodo de manganita (sin BSTO) en la parte superior a modo de comparación.

cionado con la calidad de la superficie del sustrato, la cual puede mejorarse con una correcta optimización mediante un procedimiento de limpieza superficial [127].

Las capas de BSTO muestran buenas propiedades aislantes, incrementando las características dieléctricas con el espesor de capa de BSTO. De esta forma, la corriente media de “túneleo” decrece cuando el espesor de la capa aislante se incrementa. Las imágenes CAFM presentan una importante distribución de corrientes, típicas para estos sistemas, y que en general se puede atribuir a una distribución de espesores de barrera³⁰.

En la Figura 4.43 se presenta la comparación de imágenes topográficas (izquierda) y CAFM (derecha) para las muestras bicapas de 7 nm de espesor ferroeléctrico con presiones de oxigenación de 667 Pa y 13.3 kPa. Se utilizó el rango de alta sensibilidad (10 pA/V) para poder comparar correctamente la corriente túnel que atraviesa la barrera.

De acuerdo a lo observado y analizado en la Figura 4.42, la reducción de la presión de oxigenación durante el enfriamiento de las muestras parece incrementar la corriente túnel que atraviesa la barrera ferroeléctrica. Si bien este efecto es pequeño para mues-

³⁰Distribuciones del orden de 0,025 nA/nm para muestras de mayor espesor en sistemas oxigenados.

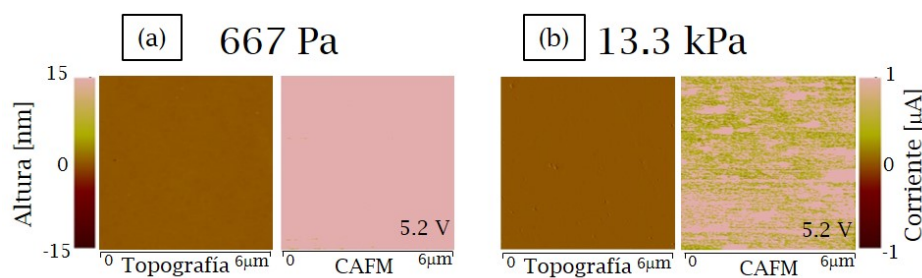


Figura 4.43: Imágenes topográficas (izquierda) y CAFM (derecha) de $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ para bicapas de LBMO y BSTO crecidas sobre STO para un espesor de BSTO de 7 nm y diferente presión de oxigenación: 667 Pa (a) y 13.3 kPa (b). Las mediciones se realizaron utilizando un rango de alta sensibilidad de corriente.

tras de bajo espesor ferroeléctrico (2 nm), se vuelve significativamente más importante para capas gruesas de espesor de BSTO (7 nm, Fig. 4.43). Para apreciar correctamente la diferencia de conducción a través de la barrera de 7 nm se puede observar la Figura 4.43, en donde se cambió la sensibilidad del rango de corrientes. Aunque se sabe que un comportamiento más conductivo puede ser inducido en *films* gruesos (de manganita) con el cambio del contenido de oxígeno en las muestras debido a conductancia iónica o migración en las vacancias de oxígeno, se descarta que éstos sean los responsables de lo observado en las mediciones realizadas, ya que estos mecanismos usualmente requieren de activación térmica y sólo se vuelven dominantes a altas temperaturas (>1000 K). La conducción debido a estos mecanismos es muy pobre a temperatura ambiente, y se espera que la corriente túnel de portadores de carga sea el fenómeno dominante para este tipo de muestras. Por tanto, en este contexto el incremento de la corriente CAFM al decrecer la presión de oxígeno durante el enfriamiento de la muestra, después del depósito de la misma, podría estar relacionada con una reducción del *gap* o de la energía de barrera.

Si el efecto túnel es el mecanismo principal de transporte de portadores en las muestras, una distribución Gaussiana de los espesores de barrera da lugar a una distribución log-normal de corrientes, debido a una dependencia exponencial de la corriente túnel con el espesor de barrera. En la Figura 4.44 se muestran distribuciones de corriente CAFM medidas a 5.2 V para bicapas LBMO/BSTO con diferente espesor de capa aislante y las dos diferentes presiones de oxigenación, 667 y 13.3 kPa (5 y 100 Torr).

Como se aprecia en la Figura 4.44 la distribución log-normal ajusta bien a los datos experimentales, obtenidos a partir de las imágenes CAFM y son consistentes con el proceso túnel de los portadores de carga a través de la barrera aislante. A medida que el espesor de barrera se incrementa la distribución de corrientes se desplaza a valores menores, como es de esperar. Las distribuciones de corriente CAFM presentan anchos de distribución similares para ambas condiciones de oxigenación. Por su parte la dispersión se corresponde con un ancho de distribución de espesores cercano a 0.6 nm;

lo cual es coherente con los valores medidos de rugosidad en las imágenes topográficas. Similares valores se hallaron mediante ajustes en reflectividad de rayos X (ver bicapas y tricapas en Sección 4.2), que además son consistentes con lo reportado para sistemas de óxidos multicapas crecidos mediante *sputtering*, y adjudicado al mismo mecanismo de crecimiento e interdifusión entre capas [126].

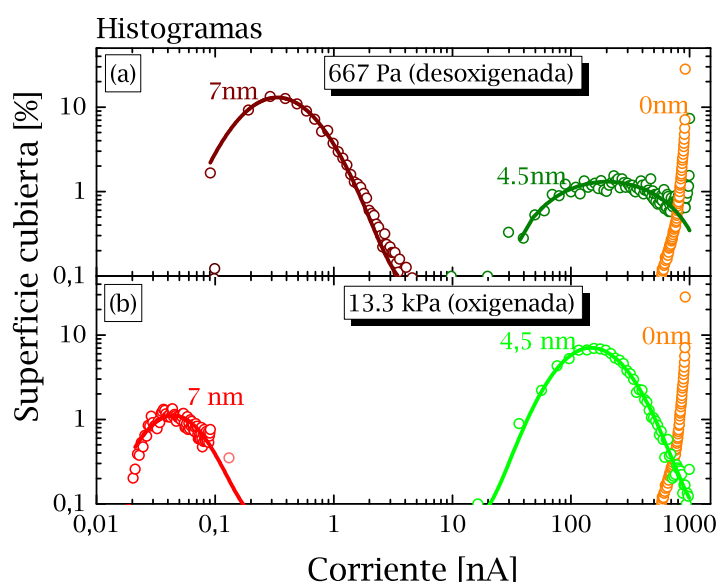


Figura 4.44: Mediciones de distribución de corrientes con voltaje de polarización 5,2V para bicapas LBMO/BSTO de diferentes espesores de BSTO y presiones de oxigenación, 667 Pa (a) y 13.332 (b). Las líneas corresponden a modelos de ajuste utilizando distribución de tipo log-normal.

En la Figura 4.44 se observan picos en la distribución de corriente en el valor de saturación del sensor CAFM (1000 nA), los cuales corresponden a rupturas en las capas aislantes dando lugar a puntos de alta conductancia. Dichas rupturas normalmente están relacionadas con defectos y extensiones superficiales que presentan importantes gradientes de altura en las muestras rasgando la capa aislante y cortocircuitando el sistema electrodo-punta.

En las distribuciones de corriente, y particularmente para la distribución de 7 nm de BSTO, se aprecia claramente que una baja presión de oxigenación (667 Pa) involucra un incremento de la corriente CAFM con respecto a la muestra de alta oxigenación. La conductancia de las capas ferroeléctricas se incrementa en aproximadamente un orden de magnitud cuando la presión de oxigenación se reduce de 13.3 kPa a 667 Pa en las muestras de 7 nm de BSTO.

En la Figura 4.45 se presenta la conductividad en función del voltaje aplicado por la punta conductora AFM sobre las barreras aislantes de las bicapas LBMO/BSTO para diferentes espesores de BSTO y presiones de oxigenación. Los símbolos vacíos representan las curvas de las muestras con baja oxigenación mientras que los símbolos

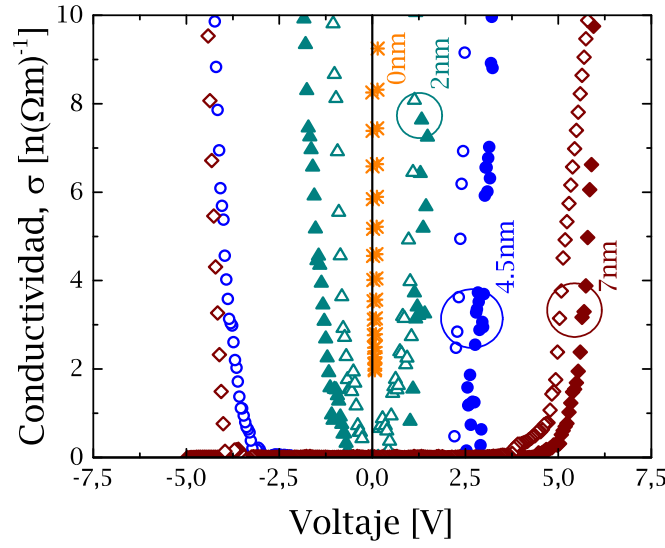


Figura 4.45: Conductividad en función del voltaje aplicado para bicapas LBMO/BSTO con diferentes espesores de BSTO y presiones de oxigenación. Los símbolos vacíos representan las muestras desoxigenadas (667 Pa) y los llenos las oxigenadas (13.3 kPa). Los espesores de BSTO se etiquetan cerca de las curvas correspondientes encerradas en una circunferencia y presentan el mismo símbolo para muestras de igual espesor.

lentos a las muestras con alta presión de oxigenación.

Según lo observado, en nuestro sistema de bicapas se cumplen algunos requisitos desarrollados por Rowell *et.al.* [128], que funcionan como criterios en la distinción de transporte túnel de otro tipo de mecanismo de transporte: la dependencia semi-parabólica de la conductividad con voltaje (Figura 4.45) y la dependencia exponencial entre espesor y corriente (Figura 4.46). Sin embargo, Akerman *et.al.* demostró que el único criterio que realmente descarta la presencia de *pinholes* en la juntura túnel es la dependencia tipo aislante de la resistencia con la temperatura [129]. A pesar de esto, se debe tener en cuenta que si los *pinholes* están presentes en la barrera, éstos deberían ser más pequeños que el radio de las puntas conductoras de AFM (~ 100 nm) y su densidad se debería reducir exponencialmente con el incremento del espesor de barrera. Por tanto, aunque no se puede descartar completamente la presencia de *pinholes* en la barrera, su influencia debería verse significativamente reducida para muestras de espesor de barrera alto ($d > 4$ nm).

Asumiendo que el mecanismo de conducción sea mediante efecto túnel, el decaimiento de la corriente túnel como función del espesor de barrera permitiría estimar el valor de la longitud de atenuación (λ) para las diferentes presiones de oxigenación. Se halló que λ es aproximadamente 0.3 nm para las muestras enfriadas con una presión de oxigenación de 13.3 kPa. Las muestras que fueron enfriadas con una presión de oxigenación más baja, 667 Pa, presentaron una mayor longitud de atenuación $\lambda^{667Pa} = 0.4$ nm, que es consistente con un comportamiento más conductor. La energía de barrera puede

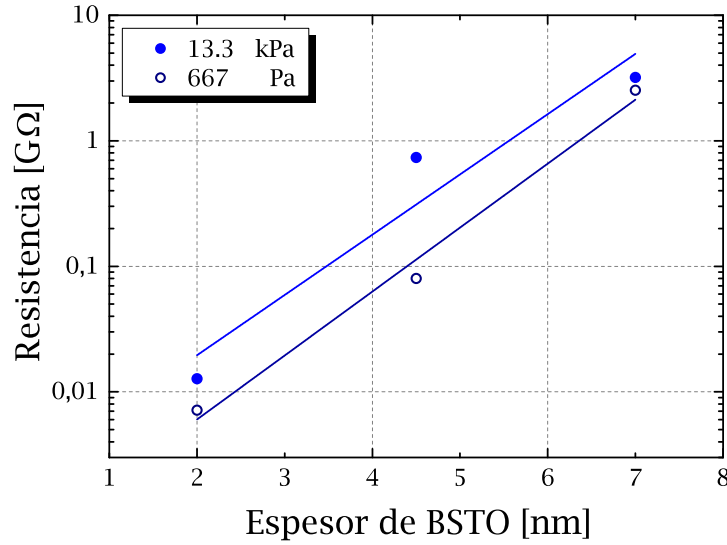


Figura 4.46: Resistencia en función del espesor de barrera para bicapas LBMO/BSTO de diferentes presiones de oxigenación: 667 Pa para símbolos vacíos y 13.3 kPa para símbolos llenos. Las rectas corresponden a ajustes lineales (en escala logarítmica) de los datos experimentales.

ser estimada considerando una forma rectangular de barrera, para diferentes voltajes aplicados. Bajo estas características, el modelo de Simmons predice que la energía de barrera viene dada por [130]:

$$\phi = \left[\frac{3he}{8\pi\sqrt{2m^*}} \frac{V}{\lambda} \right]^{2/3}, \quad (4.9)$$

donde h es la constante de Planck, m^* la masa efectiva de los portadores de carga³¹, e es la carga del electrón y V el voltaje aplicado. Utilizando la Ecuación (4.9) se encontró $\phi^{13kPa} \sim 0.7$ eV y $\phi^{667Pa} \sim 0.6$ eV, para las muestras con alta y baja presión de oxigenación respectivamente. Estos valores son coherentes con lo observado en barreras aislantes de BaTiO₃ crecidas sobre electrodos superconductores [118]. Se debe tener presente que un incremento en la densidad de *pinholes* resultará en una reducción de la altura efectiva de barrera, de manera que altos valores de la altura de barrera aislante se corresponden con una pequeña influencia de *pinholes* en el transporte eléctrico.

En la Figura 4.46 se presenta la resistencia en función del espesor de barrera aislante, BSTO, para las muestras bicapas con diferentes presiones de oxigenación. Las muestras con baja presión de oxigenación, 667 Pa, se presentan en símbolos vacíos, mientras que las de alta presión, 13.3 kPa, en símbolos llenos.

En la Figura 4.47 se muestran curvas $I(V)$ típicas correspondientes a bicapas LBMO/BSTO de diferentes espesores de aislante ferroeléctrico (BSTO) y para ambas

³¹El valor m^* es dado por la estructura de bandas del BSTO, pero para fines prácticos y para los cálculos se puede asumir $m^*=m_e$.

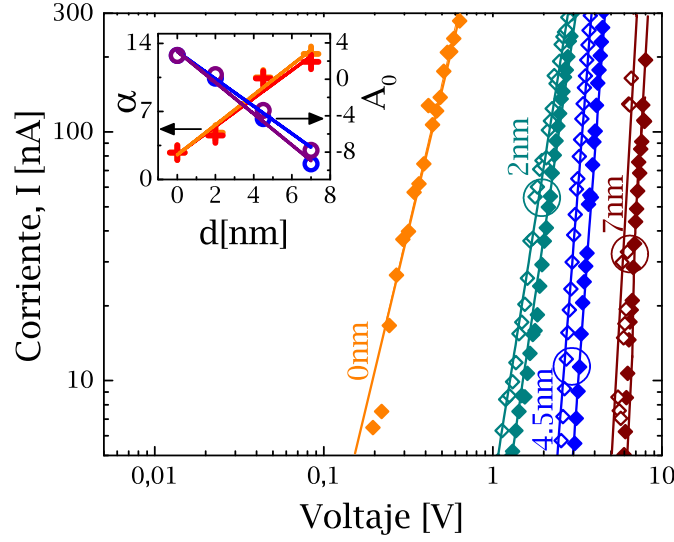


Figura 4.47: Curvas $I(V)$ para bicapas LBMO/BSTO utilizando diferentes presiones de oxigenación. Los símbolos vacíos corresponden a presiones de oxigenación bajas (667 Pa) y los llenos a altas (13.3 kPa). Las líneas continuas corresponden a ajustes de los datos experimentales, utilizando el modelo $\ln(I) = A_0 + \alpha \cdot \ln(V)$. El *inset* presenta A_0 y α como función del espesor de barrera, d , para las series oxigenadas y desoxigenadas.

presiones de oxigenación. El electrodo LBMO en la Figura 4.47 presenta un comportamiento no-lineal (notar escala log-log) de la corriente con el voltaje. Esto usualmente se observa en electrodos oxidados debido a la pasivación de la superficie expuesta al aire por algún tiempo. Los datos experimentales se ajustaron utilizando el siguiente modelo fenomenológico [131]: $\ln(I(V, d)) = A_0(d) + \alpha(d) \cdot \ln(V)$. Es posible demostrar que dicha dependencia lleva a la relación $I(V, d) = I_0 V^{\alpha_0} e^{-d/\lambda}$, con λ siendo la longitud de atenuación de los portadores de carga en la barrera. Esta relación es coherente con el transporte túnel de los portadores a través de la barrera aislante [130]. Longitudes de atenuación pequeñas indican un decaimiento exponencial más abrupto de la corriente túnel, correspondientes a barreras aislantes altas.

Las mediciones de respuesta corriente-voltaje en las muestras presentan el mismo tipo de comportamiento que las imágenes CAFM: la corriente túnel decrece rápidamente para espesores de barrera en incremento. Adicionalmente, muestras en las cuales se enfriaron con presiones de oxígeno reducidas presentan un flujo de corriente más alto a través de la barrera. Aunque la presencia de *pinholes* no pudo ser completamente descartada, la distribución de corrientes tipo log-normal, junto con el incremento exponencial de la resistencia a medida que aumenta el espesor de barrera, y la dependencia del voltaje con la conductividad, demuestran características coherentes con portadores de carga que pasan a través de la capa de óxido (aislante) teniendo una descripción razonable usando el efecto túnel. Además es importante notar que el mecanismo de conducción en ambas series de muestras (oxigenada y desoxigenada) parece ser el mismo,

constituyendo el efecto túnel el más probable.

4.7. Conclusiones parciales del capítulo de Estructura

La técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación constituyen técnicas potentes y versátiles, que permitieron recopilar información sobre densidad, rugosidad, espesores, calidad cristalina, morfología, caracterización química y propiedades interfaciales para cada capa de compuestos en las muestras. Esto resultó interesante para establecer una estadística de las características estructurales particulares y su correlación con sus propiedades físicas, tales como las propiedades magnéticas y de transporte. Las muestras crecen con una buena calidad cristalina, coherente con la dirección de crecimiento impuesta por el sustrato, lo cual pudo corroborarse por técnicas de difracción de rayos X y por microscopía electrónica. Dentro de los parámetros característicos de las muestras, las tensiones (deformaciones) y desorden cristalino (FWHM) parecen incidir directamente en la calidad de las muestras así como en sus propiedades físicas. Algunas mediciones, junto con análisis teóricos parecen indicar que las deformaciones dominan las características de las series LBMO/BSTO, mientras que una competencia entre las deformaciones y desorden cristalino parecen dominar las series de superredes LBMO/BTO. En particular se evidencia en todas las técnicas de caracterización que desorden y defectos son más importantes para esta última serie, lo cual es consistente con la lógica de mecanismos de relajación a la energía elástica acumulada. Se comprendió que las condiciones durante el depósito de las muestras serán fundamentales en la características de las mismas, particularmente incidiendo sobre la calidad. En este sentido, las vacancias de oxígeno parecen ser un factor clave en la calidad dieléctrica, y en general en la coherencia cristalina de las muestras, como parecen sugerir otras investigaciones. Las rugosidades superficiales en las muestras basadas en BTO se observaron ligeramente superiores a las basadas en BSTO, y si bien no se pudo comprobar, es posible que se relacionen con los mecanismos de relajación de la energía elástica acumulada. En cuanto a las fluctuaciones de espesores en las superredes, éstas no parecen ser muy significativas pues provocaría picos considerablemente más anchos y menos intensos, y en los casos extremos podrían incluso desaparecer. Sin embargo, sí se observaron algunas pequeñas variaciones de espesor respecto a sus valores nominales, que usualmente se le adjudica a una entrada en régimen de los *targets*.

En un análisis más específico, se observó que mediante la difracción de rayos X se puede hacer un estudio sistemático de la calidad cristalina de las muestras. Entre otras cosas, se observó que de las curvas de hamacado (*Rocking Curves, RC*) se obtiene tanto información cualitativa como cuantitativa y constituye una técnica muy sensible a la perfección del cristal. Las multicapas crecidas constituyen estructuras complejas y de un carácter periódico que permite la aparición de “picos satélites de superred” que brindan información sobre la superestructura misma, tales como es el ancho del período y calidad de las interfases. Dentro las muestras multicapas desarrolladas durante

la investigación doctoral se hallaron indicios que parecen apuntar hacia la existencia de un crecimiento coherente y dependiente del espesor, particularmente observándose interesantes efectos para muestras de espesores delgados. Se presume que estos acoples, anclajes de momentos magnéticos, tensiones y efectos de interfase podrían tener un rol preponderante para distintos espesores de capa ferromagnética, y quizás constituyan el origen de otras propiedades sinérgicas vinculadas al magneto-transporte.

También se observaron ligeras dependencias entre rugosidad y espesor. Sin embargo, no se logró obtener una sistemática coherente para todo el grupo de muestras. Es posible que esto se debiese a varios factores externos, así como distintos fenómenos físicos que no fue posible aislar completamente para realizar un estudio sistemático. Sin embargo, se estima que la rugosidad se encuentra íntimamente relacionada con la calidad estructural y propiedades físicas de las muestras. Apartando este factor, se observó la presencia de *clusters-3D* en las muestras y artefactos externos al crecimiento de las mismas. Se observó que la distribución de alturas puede ser correctamente modelada por una combinación de distribuciones Gaussiana y Log-normal. Adicionalmente, y mediante el estudio de las propiedades de muestras bicapas LBMO/BSTO junto con un modelo fenomenológico se obtuvo información crítica de la estructura y propiedades eléctricas de las capas ultra-delgadas de $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$. Mediante el uso de CAFM se estudió la influencia de la presión de oxígeno en el proceso de enfriamiento de las muestras y su repercusión en las propiedades eléctricas de las mismas. Se encontró que la corriente túnel de los portadores de carga es probablemente el mecanismo principal de conducción y a su vez éste no parece cambiar al variar la presión de oxigenación. Valores pequeños de longitud de atenuación en conjunto con altos valores de energía de barrera obtenidos en las capas ferroeléctricas indican buenas propiedades aislantes de las muestras. Al reducir el oxígeno de las muestras, durante el proceso de *free-cooling*, se observó un incremento de la corriente túnel que atravesaba la barrera (punta-electrodo) debido a un decrecimiento en la energía de barrera. De esta manera, una correcta oxigenación mejoraría la capacidad dieléctrica del BSTO.

Las técnicas de microscopía electrónica (SEM y TEM) resultaron especialmente útiles para identificar los elementos constituyentes de los compuestos de las muestras. Microscópicamente estas técnicas entregaron detalles estructurales y fueron particularmente útiles (TEM) para identificar defectos, observar y distinguir capas e interfases junto con mediciones de espesor de capas. Las muestras presentaron, en general, una buena coherencia cristalina y continuidad de los planos atómicos a través de las interfases entre capas magnéticas y no-magnéticas. En contraste con la técnica de DRX, que resulta muy sensible a variaciones estructurales como el parámetro de red y orientación cristalina, la técnica de HRTEM brindó información local de la estructura cristalina con resolución atómica, siendo esta característica de gran ayuda en la identificación y clasificación de defectos estructurales, así como de las características interfaciales. La

técnica de HRTEM, por tanto, constituye en conjunto con DRX, una poderosa técnica para evaluar la calidad cristalina de las muestras.

Para la totalidad de las caracterizaciones se observó morfología capa por capa, con una evidente distinción entre los compuestos magnético y no-magnético de las superredes. En algunas ocasiones la intedifusión fue más significativa que en otras muestras, al igual que un contraste más pobre, pero aún así la estructura periódica de la heteroestructura se mantuvo y fue posible distinguir entre las capas. En las muestras basadas en BTO se evidenció una mayor presencia de defectos estructurales, tales como dislocaciones, desorden en las orientaciones de los planos atómicos, etc. Esto es coherente con los métodos de relajación en estructuras altamente tensionadas, en este caso, por el *lattice mismatch* entre los compuestos de LBMO y BTO. Adicionalmente, para las superredes de BSTO se observó que los DF de las muestras no presentan un contraste continuo por capa, sugiriendo cambios en los planos atómicos o en las concentraciones de composición del compuesto (cambia el z). No se descarta que el *lattice mismatch* pueda provocar deformaciones locales en las capas de LBMO (más elástico), a modo de mantener la coherencia cristalina en las interfases, y justificar de esta manera los cambios de contraste. Finalmente, en la totalidad de las muestras se observó, cercano al platino (superficie de la muestra), una zona de deterioro que involucró una incoherencia entre el número de periodos nominal y observados. Afortunadamente en muchas “imágenes FIB” quedó constancia de que dichas periodos nominales existieron.

Como se ha mencionado anteriormente, la caracterización estructural resulta muy importante para desarrollar muestras de mayor calidad, mejorando su aplicación en desarrollos tecnológicos, pero también para una mejor comprensión de la física que gobierna estos sistemas. De igual manera se pueden estudiar los efectos que tienen las distintas propiedades estructurales junto con la calidad cristalina de las muestras en las propiedades físicas inherentes de estos sistemas. En los Capítulos siguientes se ahondará en esta temática y se vincularán las propiedades estructurales de las super-estructuras y cómo influyen el comportamiento colectivo de los momentos magnéticos y a su vez las propiedades resistivas en estos sistemas.

Capítulo 5

Magnetismo en multicapas

“A man lives three lives. The first, ends with the loss of naivety, the second, with the loss of innocence and the third with the loss of life itself. It’s inevitable that we go through all three stages.”

— Dark

5.1. Introducción

Los momentos intrínsecos de un material magnético están sujetos a diferentes interacciones magnéticas (interacciones dipolares y de intercambio). De esta manera las propiedades magnéticas del volumen dependen del entorno que tenga cada momento magnético. Más aún, en películas delgadas de óxidos ferromagnéticos, se encuentra una fuerte dependencia de las propiedades magnéticas con parámetros estructurales como la rugosidad, las tensiones, desorden, etc. Esto hace suponer que efectos similares se encontrarán en los sistemas multicapas basados en óxidos de manganitas.

En el presente Capítulo se estudiarán las propiedades magnéticas de las superredes. En particular se concentrará el análisis en la influencia del *lattice mismatch* y parámetros estructurales como espesor y FWHM sobre sus propiedades magnéticas. Para el análisis de las propiedades magnéticas se realizaron mediciones de la magnetización de las muestras mediante un magnetómetro SQUID (ver Capítulo 3, Sección 3.2.5). Las mediciones de momento magnético se realizaron en función de la temperatura, para un rango usual de 5-300 K, y en función del campo magnético externo aplicado sobre la muestra, para un rango de 0-50 kOe. Ambos tipos de mediciones se realizaron sobre las dos series multicapas crecidas durante el trabajo doctoral, la serie de LBMO/BSTO y la serie de LBMO/BTO.

5.2. Magnetización en función de temperatura

A continuación se detalla el estudio y mediciones de magnetización en función de temperatura para distintas muestras multicapas utilizando los compuestos ferromagnético (FM) $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LBMO), y ferroeléctrico (FE) $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ (BSTO) o BaTiO_3 (BTO).

5.2.1. $M(T)$ a $H=300$ Oe

La magnetización de compuestos ferromagnéticos es fuertemente dependiente de la temperatura, resultado de la competencia entre la energía térmica y las interacciones magnéticas presentes en la muestra. Las manganitas presentan altas temperaturas de orden magnético (~ 260 K o superior) pasando de un comportamiento paramagnético para altas temperaturas a uno ferromagnético a bajas temperaturas. Por sobre cierta temperatura crítica (temperatura de orden) la magnetización espontánea y comportamiento colectivo es energéticamente inviable.

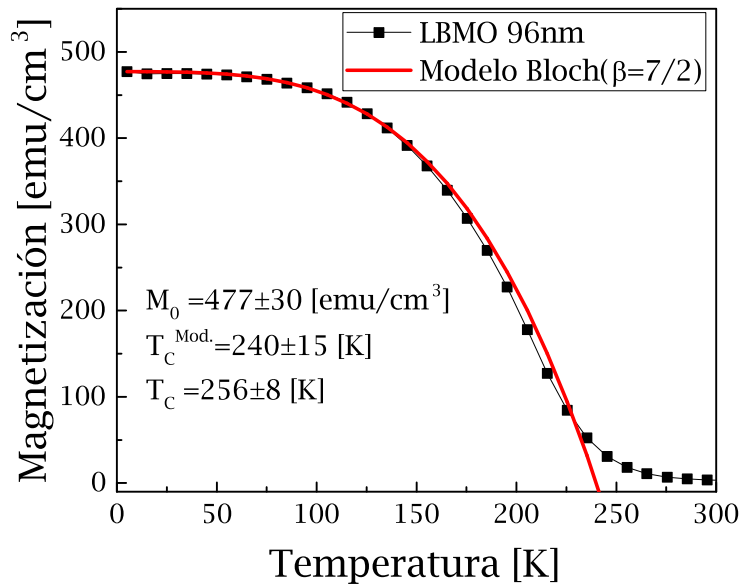


Figura 5.1: Magnetización en función de temperatura para un *film* grueso (96 nm) de $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LBMO), medido a 300 Oe de campo aplicado. La línea roja continua corresponde al modelo de ajuste de Bloch modificado. En la gráfica se han etiquetado valores de temperatura de Curie (T_C) y la T_C del modelo (T_C^{Mod}), junto con la magnetización de saturación (M_0) a campos cercanos a cero.

En la Figura 5.1 se presenta la dependencia en temperatura para la magnetización $M(T)$ para una muestra gruesa de $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LBMO) depositada sobre sustrato de SrTiO_3 (STO) para un campo aplicado de 300 Oe. De la curva experimental se deduce una magnetización de saturación (a 300 Oe) de $477 \pm 30 \text{ emu}/\text{cm}^3$ junto con

una temperatura de orden magnética¹ de 256 ± 8 K. Se presenta, en conjunto con la curva experimental, un modelo de ajuste según la ley de Bloch modificada ($H \gtrsim 0$) para un exponente crítico $7/2$ [53, 132]:

$$\frac{M}{M_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{7/2} \quad (5.1)$$

donde T_C representa la temperatura de orden magnético o temperatura de Curie y M_0 corresponde la magnetización a $T = 0$. Este modelo deriva de la teoría de ondas de espín que explica el origen de la magnetización espontánea en ferromagnetos. El modelo ajusta bien respecto a la curva experimental para bajas temperaturas $T/T_c < 1/2$, pero para valores cercanos a la temperatura de orden magnético, el modelo comienza a alejarse de la curva experimental. Mediante el modelo se estima una T_C de 240 ± 15 K, en contraste con los 256 ± 8 K que se obtienen de la curva experimental. Esta diferencia se debe a la existencia de ondas de espín (magnones) en la dirección del eje de fácil magnetización que no terminan de ser absorbidos por el desorden de la red producto de la activación térmica.

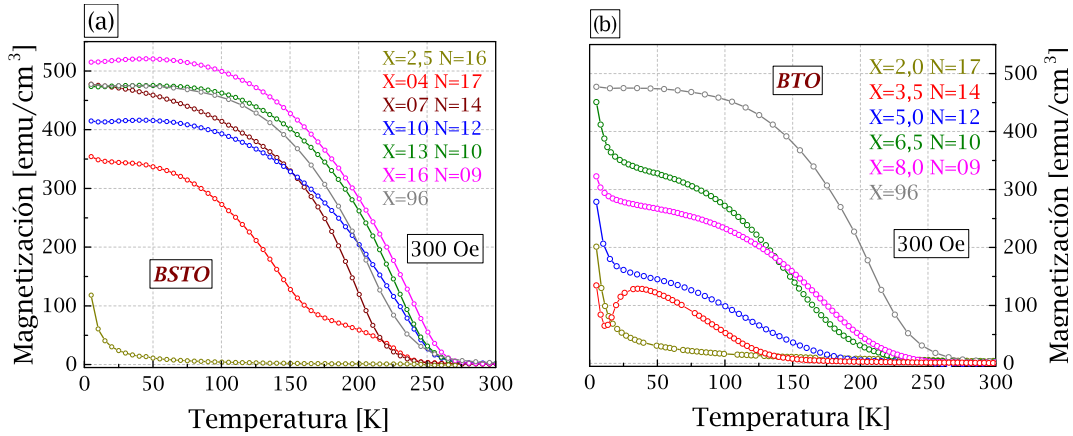


Figura 5.2: Magnetización en función de la temperatura, $M(T)$, para muestras multicapas de capa ferromagnética (FM) variable y ferroeléctrica (FE) constante en 5 nm. Se presentan tanto la serie basada en BSTO (a) como la serie basada en BTO (b). Los espesores magnéticos (X) y períodos (N) son etiquetados por el color correspondiente en la esquina superior derecha.

En la Figura 5.2 se presentan curvas de magnetización en función de temperatura $M(T)$ para muestras multicapas de distinto espesor de capa ferromagnética. Se muestran tanto superredes basadas en BSTO (columna izquierda) como las basadas en BTO (columna derecha). Las capas de LBMO en la superred presentan una alta temperatura de Curie (T_C) que va de un estado paramagnético a alta temperatura a un régimen ferromagnético a baja temperatura. La temperatura de orden magnético dependerá fuertemente del espesor de capa ferromagnética (FM) en la estructura.

¹Temperatura por debajo de la cual los momentos magnéticos se alinean (paralelos para ferromagnetismo).

En general, en la Figura 5.2 se observa un decrecimiento de la temperatura de orden (T_C) con el decrecimiento del espesor magnético. Esto normalmente se le adjudica a un incremento en la importancia de los efectos provenientes de interfase que frustran el comportamiento colectivo ferromagnético, e incrementan la competencia del doble-intercambio (fenómeno ferromagnético) con las interacciones de super-intercambio (antiferromagnético) [5, 133]. Esta reducción en las propiedades magnéticas no solo se limita a T_C , sino que también puede afectar la magnetización de las muestras. Dicha competencia de interacciones de intercambio también afectaría los diferentes comportamientos cualitativos de las curvas de magnetización en función de temperatura, $M(T)$.

La reducción de T_C en la serie de BSTO se observa gradual y monótona con el decrecimiento del espesor y, exceptuando la muestra de 2.5 nm; en un rango aproximado de ~ 270 -230 K. Por el contrario, la reducción de la T_C en la serie de BTO es mucho más abrupta y abarca un mayor rango de temperaturas, ~ 260 -130 K. Adicionalmente se observan comportamientos cualitativos menos homogéneos para la serie de BTO y una marcada contribución paramagnética para bajas temperaturas (< 25 K). Las contribuciones paramagnéticas cobran significativa importancia con la reducción de la temperatura², por lo cual resulta coherente la manifestación de esta componente al bajar la temperatura para las curvas $M(T)$. La observación de dicha contribución constituye un posible indicio de que las muestras de BTO serían más influenciadas por el desorden provenientes de interfase que la serie con BSTO. Tanto en la serie de BSTO como en la de BTO se observa una pérdida del comportamiento ferromagnético por debajo de un espesor crítico, estimado alrededor de 2-2.5 nm. Las superredes por debajo de dicho espesor crítico se comportarán como paramagnetos en todo el rango de temperaturas, sin presentar una transición ferromagnética. Este efecto es resultado del desorden, defectos e interdifusión que cobran importancia al reducir el volumen magnético.

En la serie de BSTO, las muestras sobre 10 nm de capa FM presentan una T_C mayor a la exhibida por la monocapa gruesa de LBMO. Dicho comportamiento es coherente con el efecto producido por las tensiones y será explicado más adelante. En el caso de la serie con BTO se supone que haya una competencia entre el efecto de las tensiones y el efecto del desorden de la red cristalina producto del alto *lattice mismatch*.

En la Figura 5.3 se exhibe la dependencia en temperatura de las curvas de magnetización para las serie de superredes que varían el espesor de capa ferroeléctrica (FE). Se presentan tanto las series de BSTO (columna izquierda) como BTO (columna derecha). Para la primera, (a), se aprecian temperaturas de orden homogéneas y ligeramente superior a la del *film* monocapa de LBMO, con prácticamente nula variación de T_C entre ellas. En contraste, la serie de espaciador BTO presenta una mayor diversidad

² Siguen la ley de Curie para paramagnetos, $\chi = C/T$.

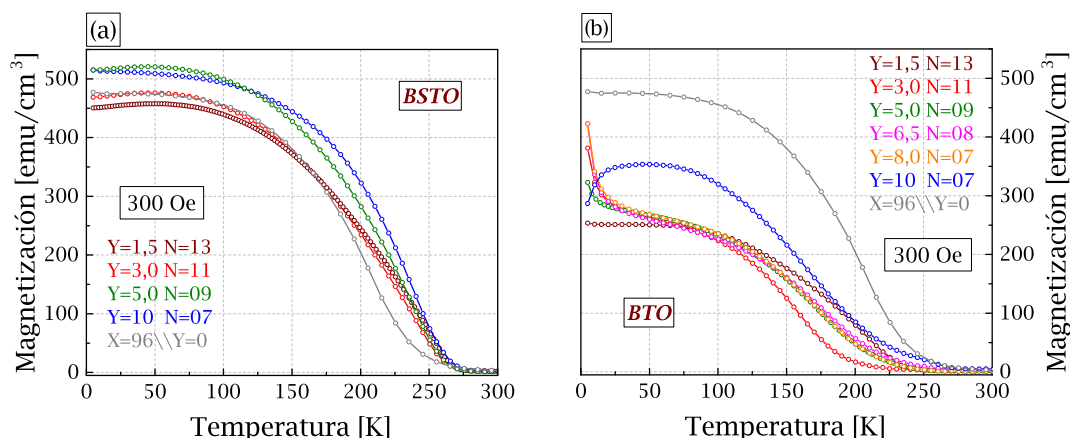


Figura 5.3: Magnetización en función de la temperatura $M(T)$ para las series multicapa con capa ferroeléctrica variable. Se presentan tanto la serie con BSTO (a) como la serie con BTO (b). Los espesores de capa FE (Y) y períodos (N) se etiquetan en cada gráfica por el mismo color de la curva correspondiente.

de comportamientos cualitativos y cuantitativos en las curvas $M(T)$, nuevamente con una marcada presencia de señal paramagnética a bajas temperaturas (<25 K). En la serie con espaciador de BTO sí se observa una variación significativa de la T_C , a pesar de haber mantenido el espesor de capa FM fijo. Este hecho se cree adjudicable a una mayor importancia en la propagación de defectos hacia las capas magnéticas vía interfase respecto a la serie con BSTO. Esto sería consistente con un ensanchamiento de la transición magnética (T_C) de las curvas de BTO respecto a una transición más abrupta en las curvas de BSTO. Adicionalmente se observa que los espesores muy pequeños (1.5 nm) o muy grandes (10 nm) de capa de BTO resultan menos afectados por dicha transferencia de defectos. Para la superred con capa de 1.5 nm de BTO el espesor de la capa FE está por debajo o cerca del límite en donde es energéticamente favorable la generación de defectos, dislocaciones e interdifusión por sobre la deformación elástica de la red (tensiones) que serán propagados vía interfase. Se estima que la delgada capa se encontraría completamente tensionada, y paralelamente induciría tensiones expansivas en el LBMO, favoreciendo el magnetismo de la muestra. Por su parte, para la superred de capa 10 nm se estima que el gran ancho de capa permita tanto relajar las tensiones compresivas inducidas a las capas FM y a su vez absorber defectos propagados desde la interfase, aliviando así la concentración de defectos propagados hacia las capas magnéticas e incrementando la T_C . Esto resulta coherente con la ausencia de señal paramagnética a bajas temperaturas en los espesores muy grandes o pequeños de BTO. Se estima que la señal paramagnética espúrea presente en el resto de las curvas de BTO se debe a la propagación de defectos a las regiones magnéticas adyacentes a la interfase, transformando el comportamiento de ferromagneto a uno paramagnético, que se suma al comportamiento ferromagnético de las regiones intermedias de la capa.

En este contexto, las capas FM de las series variando el espesor FE (capa FM constante) actuarían como capas “sensores” a la propagación de defectos vía interfase. Dichas capas sensoras cambiarían sus propiedades físicas consistentemente con los cambios estructurales inducidos por la diferente naturaleza y espesores de la capa ferroeléctrica. En el Capítulo 6 de magneto-transporte, se mostrará que dichas capas sensoras también pueden alterar las propiedades de transporte de las multicapas por los cambios inducidos en la capa FE (espesor y naturaleza), y que las tensiones también jugarán un rol preponderante en dichos cambios inducidos.

5.3. Magnetización en función de campo

A continuación se detallan mediciones de magnetización en función de campo magnético a temperatura fija. Los barridos de campo se realizaron en un magnetómetro SQUID, y están comprendidos en el rango de 0 y ± 50 kOe para las distintas muestras multicapas.

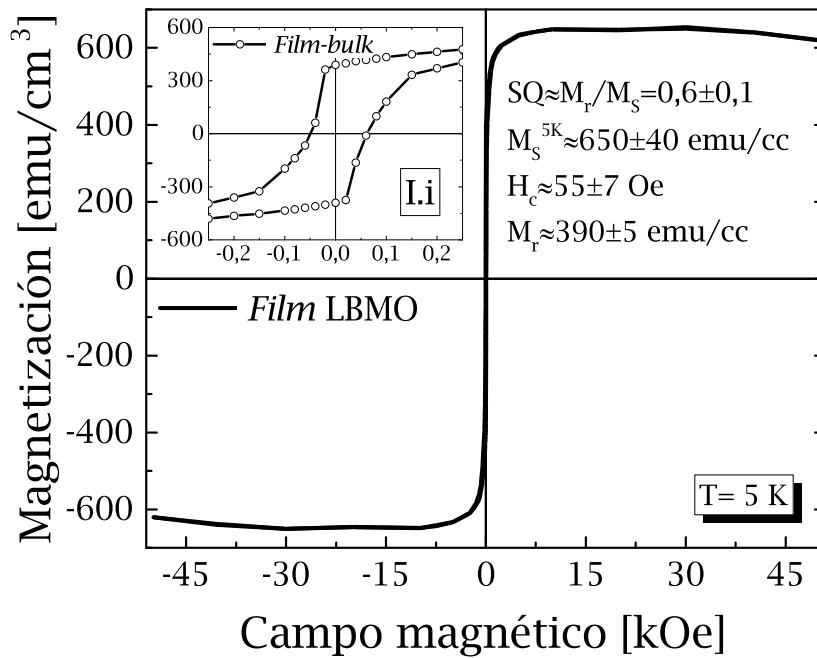


Figura 5.4: Curvas de magnetización en función de campo para un *film*-patrón grueso. Se presenta la curva experimental, a $T=5$ K, corregida en la contribución diamagnética del sustrato. En (I.i) se realiza un acercamiento a bajos campos, para observar la remanencia magnética y ancho del lazo para la curva experimental. En la gráfica se expresan símbolos con algunas propiedades del lazo de histéresis, constituyendo SQ la cuadratura, M_s la magnetización de saturación, H_C el campo coercitivo y M_r la magnetización remanente.

En la Figura 5.4 se muestra una curva de magnetización en función de campo, $M(H)$, en un rango de campo ± 50 kOe para un *film* grueso que representa al mate-

rial masivo. En el *inset* (I.i) se muestra el comportamiento del lazo a bajos campos, obteniéndose parámetros como el ancho del lazo y la remanencia magnética. De la Figura 5.4 se hallaron valores de cuadratura (*Squareness*, $SQ = M_{rem}/M_s$) de 0.6 ± 0.1 ; de magnetización de saturación (M_s) 650 ± 43 emu/cm³; de magnetización remanente (M_r) de 390 ± 5 emu/cm³ y de campo coercitivo (H_c) de 55 ± 7.5 Oe. La magnetización de saturación a 5 K se halló coherente con valores reportados en compuestos similares [5, 134] y con el valor teórico estimado de acuerdo a la cantidad hipotética de momentos magnéticos calculados para un film del mismo espesor de LBMO. Dicho valor de magnetización (M_s^{Teo}) se halló en 620 ± 50 emu/cm³, a partir de la relación $M_{sat} = N g_J \mu_B J$, siendo $g_J \approx 2$ es el *g-factor*, $\mu_B \approx 9.27 \times 10^{-21}$ emu el magneton de Bohr, J el momento angular total del electrón³ y N el número de átomos por unidad de volumen [51]. Para la manganita de LBMO, $La_{0.8}Ba_{0.2}Mn_{0.8}^{+3}Mn_{0.2}^{+4}O_3$, los iones Mn^{+3} y Mn^{+4} contribuyen con 2 y 3/2 magnetones de Bohr respectivamente [5].

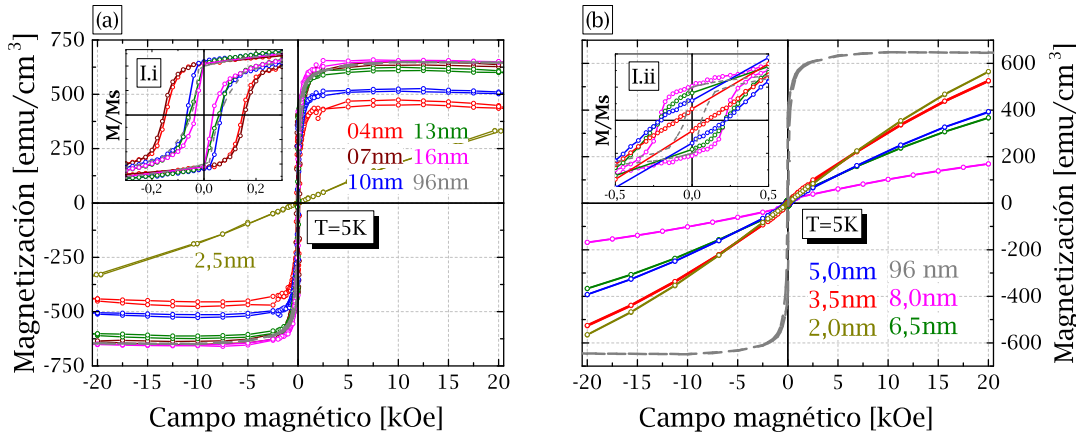


Figura 5.5: Curvas de magnetización en función de campo, $M(H)$, para la serie con BSTO (a) y con BTO (b), en ambas variando el espesor de capa magnética y manteniendo el espesor de capa FE en 5 nm. En los *insets* se realiza un acercamiento a campos bajos. Los espesores de capa magnética son etiquetados con el color de la curva correspondiente.

En la Figura 5.5 se presentan curvas de magnetización en función de campo $M(H)$ tanto para la serie de BSTO (izquierda) como de BTO (derecha), en ambas variando el espesor del ferromagneto. En los *insets* se realiza un acercamiento a bajos campos, acotando el rango de medición, para resaltar el comportamiento del lazo de histéresis en este tramo, permitiendo así la observación del campo coercitivo. Las curvas $M(H)$ se midieron para un rango de campo ± 20 kOe, tanto para las muestras de espaciador no-magnético BSTO como BTO. En las mediciones de la Figura 5.5 se observa gran contraste al comparar las series de BSTO y BTO. Por un lado en (a) se observan lazos de histéresis coherentes con el del material masivo, con una marcada remanencia magnética y con magnetizaciones dependientes del espesor, en general incrementándose

³Se considera que la contribución magnética por espines nucleares es despreciable.

con el espesor, variando en un rango aproximado de entre 450-650 emu/cm³, teniendo las de mayor espesor valores similares al *film* de LBMO y que a su vez es compatible con los cálculos teóricos (ver más arriba, ~ 620 emu/cm³). En el *inset* de (a), (I.i), también parece observarse una dependencia entre los anchos de los lazos de histéresis con el espesor, incrementándose (excepto la de 2.5 nm) con el decrecimiento del espesor de capa FM. Por su parte para la magnetización de remanencia (no se observa por la escala), a $H = 0$, su dependencia con el espesor es menos clara, aunque ocurren algunas variaciones. En el *inset* (I.i), en donde se ha normalizado las curvas de (a) por su valor de saturación, se observa que para $H = 0$ convergen a $M(H = 0)/M_s = M_r/M_s = 0.6$. Para $H = 0$, M/M_s constituye el factor de cuadratura, que evalúa la forma del lazo de histéresis y del cual dependen la energía magnética⁴ asociada al material. De (a) se puede deducir que la cuadratura de todas las curvas de BSTO variando la capa FM es bastante simétrica e independiente de los espesores de capa magnética. Un valor de cuadratura cercano a 0.5 es un valor ideal de Stoner-Wohlfarth para granos uniaxiales aleatoriamente ordenados en el plano, mostrando que el lazo $M(H)$ es gobernado por la anisotropía de forma de la muestra [135]. Adicionalmente, en (I.i), los anchos de histéresis de los lazos siguen dependiendo fuertemente del espesor. De hecho, se logran distinguir al menos dos marcados grupos que dependen del espesor. Para espesores pequeños, $X \leq 7$ nm, se observan anchos grandes del lazo entre ~ -0.2 kOe y $\sim +0.2$ kOe, mientras que para espesores superiores a 10 nm (10, 13 y 16 nm) se tienen anchos de histéresis angostos y similares al material masivo. Esto podría sugerir que las tensiones y efectos de tamaño son más predominantes para espesores pequeños del FM y sirven de anclaje para los momentos magnéticos de las capas magnéticas en la dirección del eje de fácil magnetización (anisotropía de forma principalmente), necesitando una mayor intensidad de campo para revertir su orientación magnética.

Por su parte en la gráfica 5.5 (b), se aprecia una notable diferencia respecto a las superredes con BSTO. Una marcada presencia de contribuciones paramagnéticas en conjunto con la contribución ferromagnética parecen dominar las curvas. En el *inset* (I.ii) se aprecian los lazos “contaminados” con la señal paramagnética. Para el rango de campos bajos se observa que las muestras con espesor decreciente FM se asemejan progresivamente a un comportamiento pseudo-lineal⁵. Esto es un fuerte indicio que las muestras de BTO poseen una mayor influencia de defectos que frustran el comportamiento ferromagnético. Resultaría lógico pensar que dicho desorden principalmente proviene de las interfaces y que dividen en regiones a la capa FM, siendo los extremos (en contacto con la interfase) influenciadas por el desorden y brindando la señal paramagnética observada. A su vez, existiría otra región central que se encontraría relativamente libre de defectos y que constituye la contribución ferromagnética de las curvas. Esto

⁴Producto de máxima energía, B^*H .

⁵Al igual que una función Langevin, donde a bajos campos se vuelve aproximadamente lineal.

es consistente con lo observado para las curvas de BSTO, (a), y BTO, (b), en donde a espesores muy pequeños ~ 2 -2.5 nm las curvas presentaron un comportamiento completamente paramagnético para todo el rango de campo magnético. Nuevamente, en este caso los efectos de tamaño e interdifusión provenientes principalmente de las interfases se vuelven muy importantes como para permitir un comportamiento colectivo ferromagnético por debajo de cierto espesor crítico ~ 2.5 -3 nm. Adicionalmente, en 5.5 (b) se observan tres regímenes discretos de acuerdo a las pendientes de las curvas M vs H . Pendiente de ($\sim 45^\circ$) para espesores pequeños (2 y 3.5 nm), pendiente de ($\sim 30^\circ$) para espesores intermedios (5 y 6.5 nm) y pendiente de ($\sim 15^\circ$) para espesores grandes (8 nm).

De este modo, el cambio del espaciador no-magnético (FE, BSTO o BTO) permite cambiar las interacciones provenientes de interfase, en uno probablemente dominado por el *lattice mismatch* y en el segundo por el desorden.

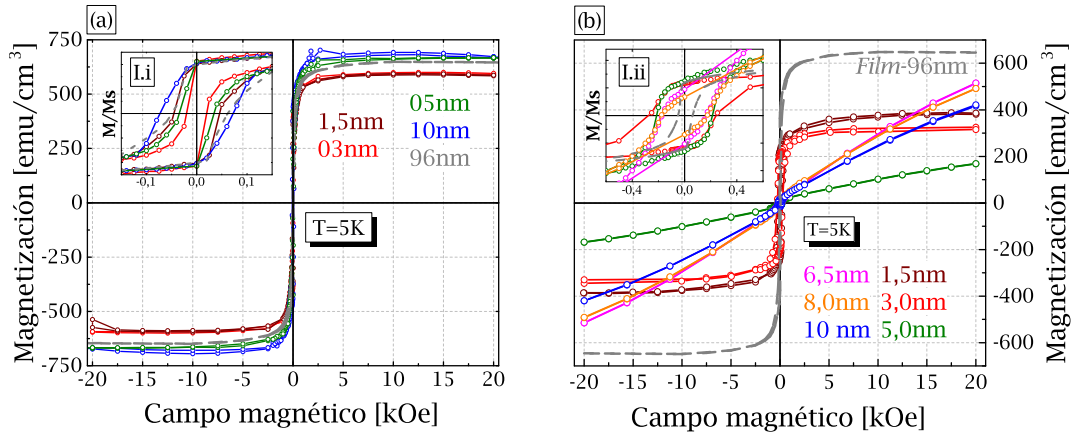


Figura 5.6: Curvas de magnetización en función de campo, M vs H , para un rango de ± 20 kOe tanto para la serie con BSTO (a) como la con BTO (b), en ambas variando el espesor de capa ferroeléctrica. En los *inset* se realiza un acercamiento a campos bajos. Los espesores de capa ferroeléctrica son etiquetados con el color de la curva correspondiente.

En la Figura 5.6 se muestran las imágenes para curvas de magnetización en función de campo, $M(H)$, tanto para la serie de BSTO como de BTO en un rango de campo de ± 20 kOe, en ambas variando el espesor del FE. En los *inset* se realiza un acercamiento a bajos campos, acotando el rango de medición, para resaltar el comportamiento del lazo de histéresis en este tramo, permitiendo así la observación del campo coercitivo.

Gran parte del análisis en la Figura 5.6 es similar al realizado para las capas FM. Para (a) vemos que la magnetización de saturación de las curvas es relativamente coherente con el valor observado para el *film* grueso. Sin embargo, es posible que para muestras de espesor FE pequeño (1.5 y 3 nm) la saturación, M_s , se vea ligeramente suprimida respecto al valor del film. Suponiendo que no existan errores experimentales en el cálculo del volumen magnético, es posible que la disminución de la saturación

pueda ser consecuencia indirecta de capas FE pequeñas altamente comprimidas [136, 137]. En cuanto a la remanencia magnética no se observan cambios notorios, pero sí para los valores de coercitivos, H_c ⁶, y la forma del lazo en (a). El cambio en la caída de la magnetización en H_c podría estar indicando un desacople progresivo entre capas FM a medida que se incrementa el espesor FE, de manera que los momentos magnéticos de las capas FM no invierten todos su polarización homogéneamente. Por su parte la cuadratura del lazo se mantiene aproximadamente constante ($M/M_s = Mr/M_s = 0.6$) a pesar del cambio de la caída recién comentado.

Por su lado, en 5.6 (b), también se observan 3 regímenes de pendientes paramagnéticas que varían con el espesor FE. Para 10, 8 y 6.5nm se observan pendientes de $\sim 40^\circ$, para 5nm se observan pendientes de $\sim 30^\circ$ y por último para espesores de 1.5 y 3 nm pendientes de $\sim 0^\circ$, es decir, sólo se expresa la contribución ferromagnética y una reducción significativa de la magnetización. Si bien el comportamiento de las curvas de 1.5 nm y 3 nm es cualitativamente idéntico al del *film* grueso, se observa una magnetización cuantitativamente inferior en saturación. Una hipótesis plausible es que, como se dijo con anterioridad, estos compuestos presentan una fuerte competencia entre un ordenamiento ferromagnético (FM) y antiferromagnético (AF). Es posible, por tanto, que el desorden, los defectos y la interdifusión en las interfases favorezca el orden AF, expresándose con una magnetización reducida respecto a un ordenamiento puramente FM debido a la configuración misma de los momentos magnéticos.

5.4. Espesores críticos

A continuación se presentan análisis de espesores críticos. Se presenta el espesor de capa de LBMO en el cual la muestra deja de presentar un comportamiento ferromagnético por influencia de los defectos, es decir, la “capa muerta magnética”.

5.4.1. Análisis de capa muerta magnética

La “capa muerta” (*dead layer*) constituye un término atribuido a regiones tanto de superficies como interfases⁷ en donde las propiedades ferromagnéticas de la manganita se ven drásticamente disminuidas o modificadas. Varios autores [138, 139] atribuyen la aparición de esta región al desorden estructural o alteración química de las capas interfaciales, y se ha sugerido que las capas muertas pueden exhibir propiedades anti-ferromagnéticas y una fase aislante producto de una distorsión de tipo Jahn-Teller en la interfase/superficie [140].

⁶Aquí el campo coercitivo, H_c , se calculó del promedio de los valores de campo magnético cuando la magnetización se hace cero.

⁷Puede ser en contacto con sustrato u otro compuesto no-magnético.

En los gráficos de la Figura 5.7 se presentan curvas de la magnetización de saturación (M_s) en función de la inversa del espesor. Utilizando la M_s (obtenidas de las Figuras $M(H)$), se realiza un ajuste lineal que permite extrapolar el espesor magnético en donde se anularía la magnetización, el cual constituye el doble del espesor de capa muerta, $2d_{DL}$ ⁸. Obviamente solo se grafican las curvas variando el espesor ferromagnético para la serie de BSTO (a) y BTO (b), pues se requiere reducir las dimensiones de la capa magnética para estimar el valor de capa muerta, en donde ocurre una frustración magnética del material por una mayor importancia de efectos de tamaño provenientes de interfase. Al graficar con la inversa del espesor, los espesores pequeños cobran mayor importancia en el ajuste, permitiendo una mejor estimación del espesor de capa muerta.

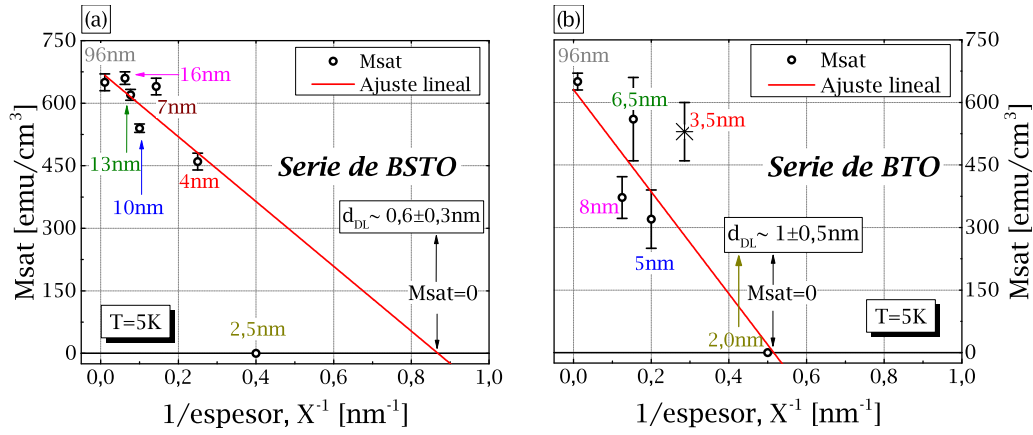


Figura 5.7: Curvas de magnetización de saturación en función de $1/\text{espesor}$. Mediante extrapolación del ajuste lineal de las M_s (obtenidas de la Figura 5.5) se calcula la capa muerta. En (a) se presentan las muestras y ajustes para la serie de BSTO y en (b) para las de BTO, en ambos variando el espesor de capa ferromagnética.

De los ajustes de la Figura 5.7 (a) y (b), se encontró espesores de $0.6 \pm 0.3 \text{ nm}$ y $1.0 \pm 0.5 \text{ nm}$ de capa muerta respectivamente. Suponiendo el valor de c.u. en $\sim 0.4 \text{ nm}$; se podría aproximar los espesores de capa muerta a 2 ± 1 c.u. y 3 ± 1 c.u. para BSTO y BTO respectivamente. Estos valores son coherentes con lo reportado en la literatura [138]. La diferencia en el espesor de capa muerta entre una serie y la otra, de ser correcto, estaría indicando que el espesor de capa muerta depende del tipo de compuesto (y por ende del *lattice mismatch* e interacción química entre compuestos) que comparte interfase con la manganita. Esto resulta lógico si se tiene en cuenta que el mismo origen de la capa muerta se le atribuye a efectos de tamaño, defectos interfaciales, hibridación de orbitales, etc. Dichos defectos, como ya se ha analizado en las Subsecciones anteriores del presente Capítulo, parecen depender fuertemente de las propiedades estructurales (constantes de red principalmente) de los compuestos que comparten la interfase en las

⁸Uno por cada interfase.

heteroestructuras y por tanto afectará sesgadamente a cada serie de muestras. Los resultados parecen indicar que a espesores pequeños los defectos estructurales generados en la interfase afectan en mayor medida las propiedades magnéticas que las tensiones biaxiales. Esto se hace evidente en la Figura 5.7 (a), en donde la capa de 2.5nm presenta un comportamiento puramente paramagnético, difiriendo considerablemente de la proyección de capa muerta, probablemente influenciada por las tensiones que parecen ser el efecto dominante para la serie LBMO/BSTO.

5.5. Análisis de las propiedades magnéticas: temperaturas de Curie, magnetización y campo coercitivo.

En las manganitas las propiedades ferromagnéticas se sostienen debido a las interacciones de intercambio (descritas en la Subsección 2.4), que evitan que el desorden térmico se sobreponga al ordenamiento de los momentos magnéticos. Dichas interacciones pueden ser alteradas por distintas características del sistema, tales como el tipo de compuesto, propiedades estructurales de las muestras, entre otras. A continuación se realiza un estudio de las propiedades magnéticas: temperatura de orden magnético (T_C), magnetización de saturación (M_s) y campo coercitivo (H_c) que se observaron dependientes de varias propiedades de las muestras.

En la Figura 5.8 se muestran las temperaturas de Curie, definidas como el máximo de $1/M * dM/dT$, dependientes del espesor para las superredes basadas en BSTO y BTO. A la izquierda se presentan las series variando el espesor del material ferromagnético (FM) y a la derecha variando el material ferroeléctrico (FE). Para la Figura 5.8 (a) un incremento del espesor de la capa FM implica un aumento en la T_C y parece superar a la temperatura de transición magnética de un *film* grueso de LBMO (96 nm). Por debajo de los 6.5-7 nm de espesor FM se comienza a observar un decrecimiento considerable de la T_C con la disminución del espesor. Adicionalmente para la serie de BTO en la Figura 5.8 (a) parecen observarse temperaturas de orden magnético menores a las de BSTO para espesores de capa FM equivalentes. Cuando el espesor ferromagnético sigue decreciendo por debajo de los 4nm se observa una caída abrupta de la T_C para ambas series de muestras. Esto se relaciona con una mayor importancia proporcional de los efectos de tamaño provenientes de las interfases. Desorden magnético, estructural y químico en la interfase incrementan la competencia de diferentes interacciones magnéticas, favoreciendo la formación de zonas antiferromagnéticas [141]. Al mismo tiempo las capas magnéticas de menor espesor son más susceptibles a estar dominadas por campos de tensiones compresivas en el plano, provenientes del *lattice mismatch* de

la heteroestructura y sustrato, que juegan en detrimento de las propiedades magnéticas [136]. Del *inset* 5.8 (I.i) se observa, en un rango de espesores más amplio, que la caída de la T_C efectivamente es abrupta con un comportamiento asintótico (línea segmentada), cuyo valor T_C nulo es para un espesor FM finito, específicamente alrededor de 2 y 2.5 nm.

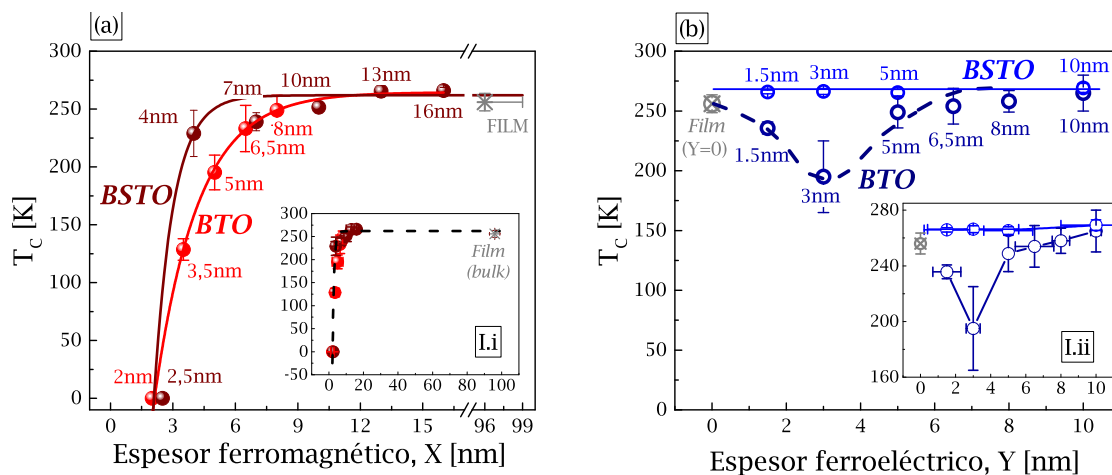


Figura 5.8: Gráficas de temperaturas de Curie (T_C) en función del espesor ferromagnético (a) y ferroeléctrico (b) para ambas series de muestras, basadas en BSTO y BTO. En el *inset* (I.i) se muestra el rango completo de espesores hasta el *film* grueso, mientras que en (I.ii) se muestra un menor rango de T_C para destacar el comportamiento de las curvas. Se etiquetan los espesores de capa en cada dato experimental para ambas gráficas.

Por su parte, en la Figura 5.8 (b) se observan distintos comportamientos dependientes de la naturaleza de BSTO o BTO. En la primera (BSTO) se observa un comportamiento bastante homogéneo, con un ligero incremento de la T_C para espesores superiores o iguales a 10 nm, en donde se estima que las tensiones relajan. En el caso de la serie basada en BTO se observa un marcado decrecimiento de T_C con la disminución del material ferroeléctrico, observándose un mínimo para un espesor particular de 3 nm. Dicha disminución es consistente con el incremento de desorden estructural, que se pudo corroborar por medidas de rayos X (FWHM) y por imágenes TEM. Se desconoce si dicho mínimo es un factor dependiente del espesor o particularmente para dicha muestra hubo un incremento de defectos producto de factores externos. Sin embargo, el decrecimiento de la T_C será fuertemente afectado por el desorden de las superredes y en menor medida por el campo de tensiones involucrado. La T_C en estas curvas no decae a cero, a diferencia de la Figura 5.8 (a), puesto que en (a) cambia el espesor magnético y hay un incremento de efectos de tamaño que afectan la magnetización de las capas magnéticas, a diferencia de (b) en donde la variación de T_C es una consecuencia indirecta producto de la propagación de defectos y/o tensiones que se generan con el cambio del espesor ferroeléctrico, manteniendo la capa FM constante.

En base a la teoría, y paralelamente por los resultados experimentales, se estima que

las superredes en base BSTO estén dominadas principalmente por el campo de tensiones producto del *lattice mismatch*, justamente porque la energía elástica almacenada no es tan grande como para requerir un medio de relajación (como sucede en la serie con BTO) y puede expresarse por medio de deformaciones en la red cristalina de la hetero-estructura. Estos cambios en la red cristalina se extienden también a las propiedades físicas de las muestras de dichos compuestos. Efectivamente, esto hecho fue estudiado en detalle por Millis en 1998, en donde se establece una dependencia entre la temperatura de orden magnética (T_C) y las deformaciones inducidas en las muestras, cuya interpretación se puede extrapolar a las propiedades magnéticas en general [137]. La relación entre la T_C y las deformaciones en *films* de manganitas, considerando interacciones electrón-fonón y salto por el mecanismo de doble-intercambio es:

$$T_C(\varepsilon) = T_C(\varepsilon = 0) \pm 0,5\Delta_T\varepsilon^2 \quad \text{donde} \quad \Delta_T = \frac{\partial^2 T_C}{\partial \varepsilon^2} \quad (5.2)$$

aquí $T_C(0)$ corresponde a la temperatura de orden para el material considerado *bulk* (como el film grueso, por ejemplo), en principio libre de tensiones, y ε corresponde a las deformaciones biaxiales experimentadas por las muestras. Como se evidencia en esta relación, y consistente con lo descrito por Angeloni et. al. [136], la T_C se ve disminuida por efecto de las tensiones compresivas e incrementada cuando las tensiones son de tipo expansivas respecto de *bulk*.

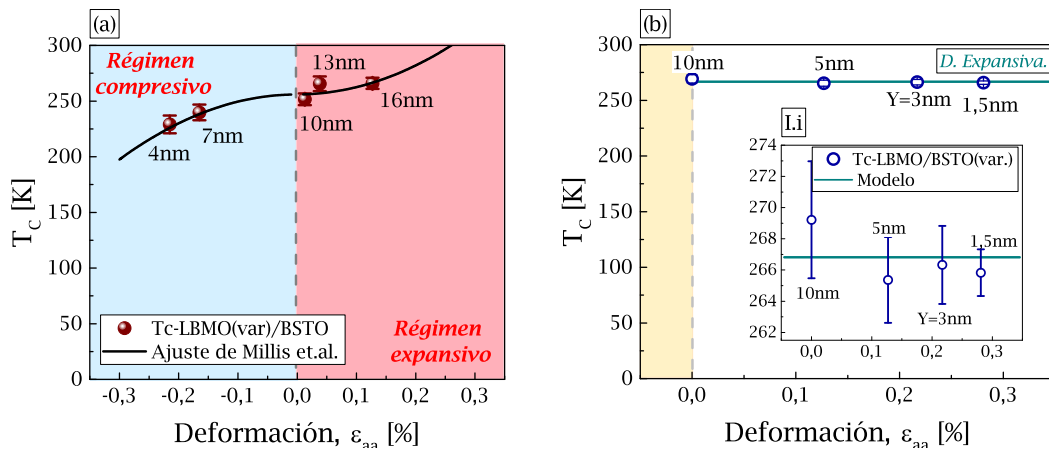


Figura 5.9: Curvas de temperatura de transición magnética (T_C) en función de las deformaciones biaxiales para superredes basadas en BSTO, para espesor de capa FM variable (a) y para espesor de capa FE variable (b). En (a) la línea de ajuste corresponde al modelo de comportamiento de acuerdo a la Ecuación (5.2), en (b) el ajuste corresponde a una exponencial decreciente. En (I.i) se destaca el comportamiento de (b) en un rango considerablemente más acotado.

En la Figura 5.9 se muestra las temperaturas de transición en función de las deformaciones en el plano para superredes con BSTO, para capa FM variable (izquierda) y para capa FE variable (derecha). En la Figura 5.9 (a) se observa que las deformaciones expansivas en las muestras parecen incrementar progresivamente la T_C en las mismas,

mientras que las tensiones compresivas las disminuyen. Esto se muestra consistente con el ajuste de los datos de acuerdo a la Ecuación (5.2), en donde la función crece de manera cuadrática para tensiones expansivas y decrece, también cuadráticamente, para tensiones compresivas. Para estos sistemas se espera que las tensiones biaxiales relajen mediante desorden estructural en las interfases. Del ajuste de los datos en la Figura 5.9 (a), se obtuvo un valor de ~ 1300 K para Δ_T . Este valor es consistente con lo reportado en sistemas similares [137, 142] y se le adjudica a la fuerte interacción entre portadores de carga y efectos de localización debido a un fuerte acople de red, es decir, el efecto Jahn-Teller. El gran valor de Δ_T es un indicativo de la fuerte dependencia de los campos de tensiones con las propiedades magnéticas y de transporte en los sistemas basados en manganitas. En la Figura 5.9 (b) se observa que T_C , dentro del error experimental, se mantiene relativamente invariante con el incremento de la deformación. Una hipótesis para esto, es que las capas FM han permanecido con una tensión neta cercana a cero debido a la competencia de tensiones expansivas provenientes del BSTO y compresivas del STO. Consistente con esto, se observa que un espesor grueso de BSTO (10 nm) permitiría relajar las tensiones provenientes del sustrato, provocando un ligero incremento respecto al promedio de T_C , pero aún dentro del límite de la incerteza experimental. Paralelamente, y aún dentro del contexto de la hipótesis, es factible que el decrecimiento de espesor FE se relacione con un crecimiento menos coherente del material, reduciendo la influencia de las tensiones expansivas sobre el LBMO e incrementando el desorden percibido en las interfases por el mismo.

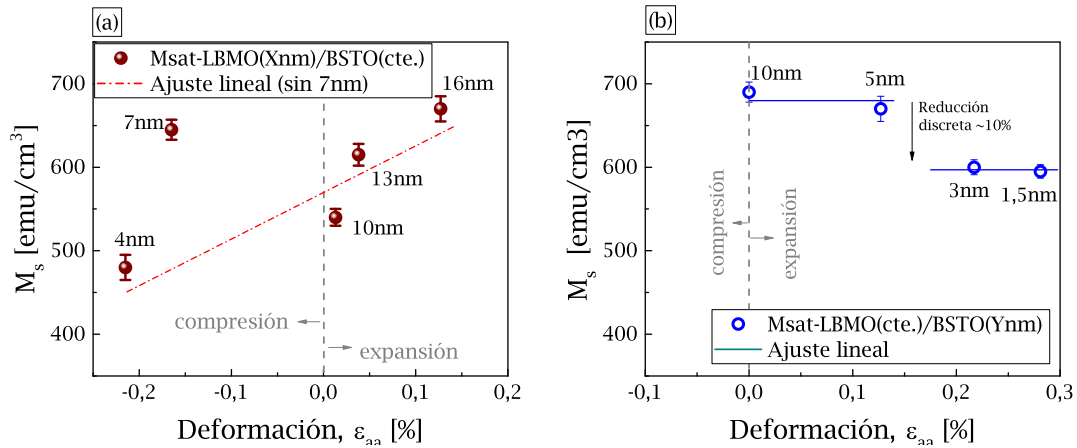


Figura 5.10: Magnetización de saturación, M_s , en función de la deformación de la superred de BSTO, para capas FM variables (a) y capa FE variable (b). Se representa un ajuste lineal para ambas series.

En la Figura 5.10 se presentan las curvas de magnetización de saturación en función de la deformación, para espesor de capa FM variable (a) o de capa FE variable (b). Las tensiones y el comportamiento frente a deformaciones parece ser diferente cuando variamos el BSTO a cuando variamos el LBMO. Esto podría deberse a que el estado

de tensiones de cada compuesto en la superred es diferente, ya que las características estructurales de ambos materiales son diferentes, pese a estar acoplados. Los resultados experimentales podrían indicar que al variar el espesor del BSTO entre 1.5 nm y 3 nm, la variación de las tensiones se dan principalmente en el BSTO, comprimiendo ligeramente el sistema pero sin una variación significativa de las tensiones en el LBMO, ya que no se observan cambios en las propiedades magnéticas respecto a *bulk*. Al continuar incrementándose el espesor de BSTO por encima de 5nm, el sistema continúa relajando tensiones, el sistema prácticamente no presenta tensiones en su conjunto, pero la capa de LBMO se expande ligeramente, lo que sería consistente con el pequeño incremento de la T_C y la M_s observada.

El comportamiento de las muestras basadas en BTO es más complejo, pues como se indicó con anterioridad, tanto el desorden como las tensiones compiten en importancia. Dado que el ancho de la curva de hamacado se relaciona con la perfección cristalina de la muestra, se introducirá el mismo como parámetro de desorden para el sistema. Picos angostos usualmente se asocian a muestras mono-cristalinas bien texturadas en la dirección preferencial impuesta por el sustrato, mientras que por el contrario picos anchos se asocian a una mayor distribución cristalográfica y por ende a una estructura más desordenada.

En la Figura 5.11 se presentan curvas de T_C en función de los anchos de los R.C. para superredes de BTO, con espesor magnético variable (izquierda) y espesor ferroeléctrico variable (derecha). Para caso de la Figura 5.11 (a), al variar el espesor magnético de las superestructuras, se observa que el efecto predominante corresponde a los efectos de tamaño provenientes de interfase. A medida que se disminuye el espesor del FM decrece la T_C por el incremento de la importancia de las tensiones y desorden en las interfases. Este efecto es correctamente destacado en la Figura 5.8 (a), en donde se sigue una secuencia decreciente de T_C con el espesor. Para analizar la variación de T_C con el espesor del material FE, que en la Figura 5.8 (b) no se encontró un comportamiento sistemático, se grafica T_C en función de los anchos de RC de las muestras. En la Figura 5.11 (b) se pone de manifiesto un comportamiento sistemático decreciente. Este comportamiento es coherente entre la muestra de menor T_C correspondida con el mayor valor de ancho de RC (FWHM), indicando una mayor presencia de defectos.

Aquí, en la Figura 5.12 se muestran curvas H_c vs espesor para ambas series de muestras, BSTO y BTO, variando el espesor magnético. En el *inset* (I.i) se presenta el H_c en función de la inversa del espesor. Para ambas series de muestras en la Figura 5.12 se observa un decrecimiento del campo coercitivo para un incremento del espesor magnético, para altos valores de espesor ($X_{FM} > 5$ nm). De hecho, las muestras de BSTO parecen presentar un comportamiento lineal con la inversa del espesor. Este comportamiento resulta consistente con el incremento de la importancia de la anisotropía efectiva con la reducción del espesor magnético (ver la Subsección 2.2, Capítulo

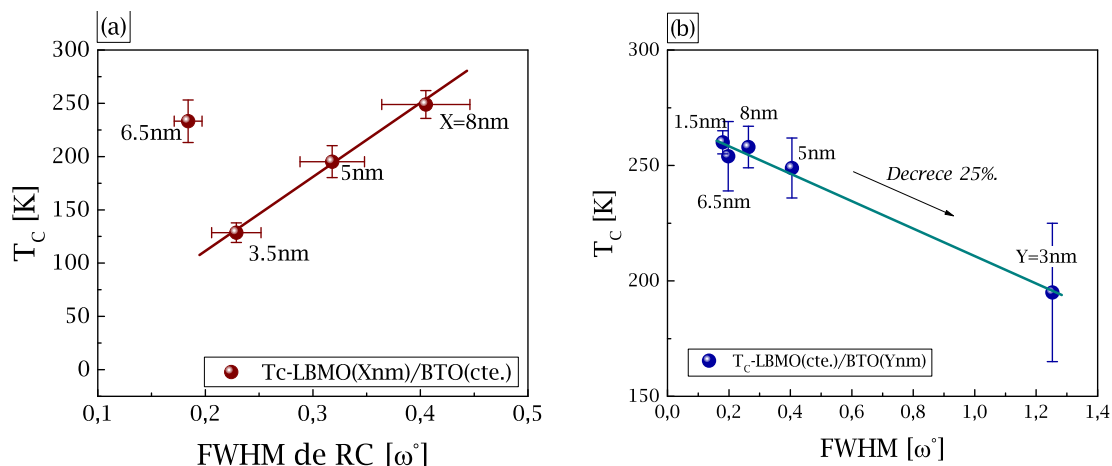


Figura 5.11: Curvas de temperatura de transición magnética (T_C) en función de los anchos de pico de hamacado, R.C., en superredes basadas en BTO; para espesor de capa FM variable (a) y para espesor de capa FE variable (b). En (a) se presenta un ajuste coherente con un crecimiento lineal, mientras que en (b) un ajuste de decrecimiento lineal. Notar el cambio de escala en FWHM para ambas Figuras.

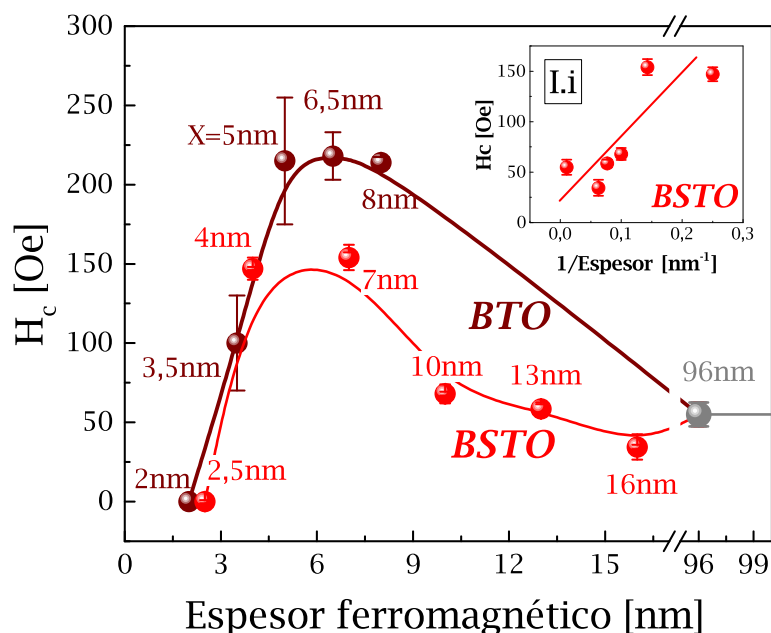


Figura 5.12: Curvas de campo coercitivo en función del espesor para la serie de BSTO y BTO, variando el espesor magnético. En *inset* (I.i) se muestra la dependencia lineal del campo coercitivo en función de la inversa del espesor magnético para el BSTO.

2). Adicionalmente constituye un comportamiento esperado en contribuciones de superficie simple, y fue observado también en *films* monocapas de manganita [143]. Sin embargo, otros autores también sugirieron dependencias con el cuadrado de la inversa del espesor, denotando un comportamiento más complejo para estos sistemas. Las series basadas en BTO presentan campos coercitivos altos al comparar con las superredes de BSTO de espesores equivalentes. Esto podría apuntar a que el desorden estructural es más eficiente como mecanismo de anclaje en los *films* de manganitas que deformaciones coherentes. Los defectos estructurales probablemente incrementan los centros de anclaje en las interfases. Esto resulta consistente con lo reportado en la literatura para sistemas similares de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO) crecidos sobre STO y MGO [143]. Para pequeños espesores ($X_{\text{FM}} < 5$ nm) el campo coercitivo decrece para espesores decrecientes. Esto probablemente se relaciona con el decrecimiento del magnetismo en las muestras e incremento de la competencia entre diferentes interacciones magnéticas, como se resaltó anteriormente.

En el caso del campo coercitivo dependiente del espesor FE (de BSTO y BTO) no se observó una clara tendencia en incremento o decrecimiento para ninguna de las dos series (no se muestra), sin embargo, para la muestra con 3 nm de espesor FE se observó un valle (una depresión) de campo coercitivo en la serie de BSTO mientras que se observó un pico de campo coercitivo para la serie con BTO. Esto puede hacer pensar que para este espesor en particular (3 nm) puede existir una mayor influencia de defectos propagados desde interfase a las capas magnéticas, disminuyendo el anclaje de los momentos magnéticos al relajar las tensiones en el BSTO e incrementando el anclaje de los momentos magnéticos debido a un incremento del desorden en la red para el BTO. Adicionalmente a esto, se observó un mayor coercitivo promedio para la serie de BTO que la de BSTO, indicando nuevamente que el desorden de la estructura cristalina tiene una mayor influencia como centros de anclaje de los momentos magnéticos que el efecto de las tensiones.

Al observar la Figura 5.13 se aprecia que tanto las tensiones como el desorden afectan notablemente el campo coercitivo, es decir, alterando los centros de anclaje de los momentos magnéticos. En la Figura 5.13 se representan curvas de H_c en función de la deformación para el BSTO (izquierda) y del FWHM para el BTO (derecha). En la gráfica 5.13 (a) se observa un decrecimiento lineal del coercitivo con el incremento de la deformación (desde deformación compresiva a expansiva), mientras que en (b) se observa un incremento del campo coercitivo con el incremento del ancho de pico (FWHM). Esto denota que las deformaciones (expansivas) en incremento fortalecen las propiedades magnéticas (tal como se observó para el incremento de la T_C respecto al material *bulk*) y reducen el anclaje de los momentos magnéticos de manera autoconsistente para la serie de BSTO. Al mismo tiempo el alto grado de desorden propagado a través de interfase desde las capas FE, facilita el anclaje de los momentos magnéticos de las

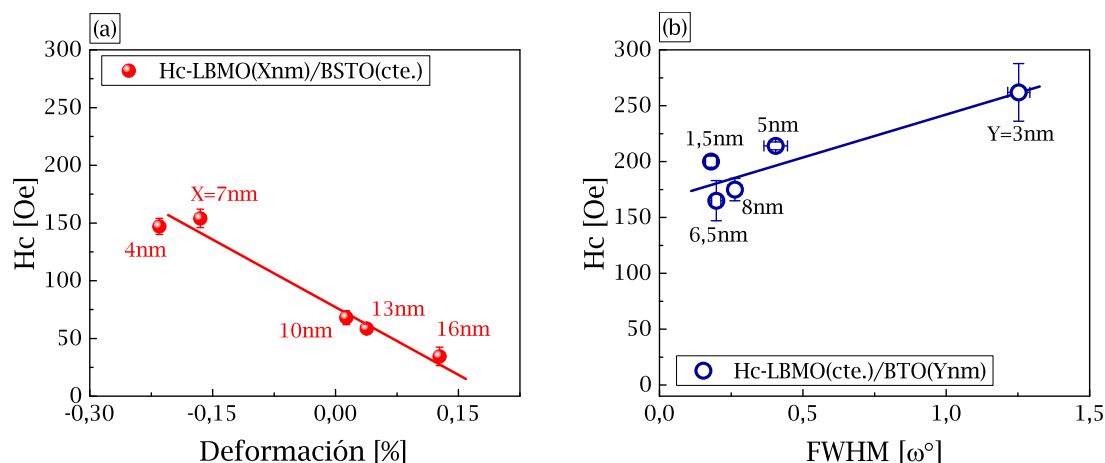


Figura 5.13: Curvas de campo coercitivo (H_c) en función de la deformación (a) y del ancho de pico, FWHM (b). Las líneas continuas corresponden a un ajuste lineal de las muestras. A la izquierda se presenta la serie de multicapas basadas en BSTO para capa FM variable y a la derecha se presenta la serie basada en BTO con FE variable.

capas magnéticas individuales. Esto también resulta consistente con una reducción de la T_C para muestras con un alto grado de desorden cristalino, particularmente para la muestra de 3 nm de capa de BTO. Resulta interesante observar que en la Figura 5.13 el incremento de la deformación es paralelo al incremento de espesor de capa FM, lo cual a su vez facilita una menor relevancia de los anclajes y defectos provenientes de interfase. Por su parte, el incremento del ancho de R.C., y por tanto el incremento del desorden cristalino de las superredes, es completamente independiente del espesor FE. De esta manera, el anclaje en las muestras de BTO depende puramente del desorden del sistema sin depender de un espesor FE en particular para que esto ocurra.

5.6. Conclusiones del capítulo de magnetismo en multicapas

Las curvas $M(T)$ pueden ser bien aproximadas para temperaturas bajas ($T < 100$ K) a un modelo según la ley de Bloch de ondas de espín con exponente crítico modificado a $7/2$, sin embargo, para temperaturas elevadas se aleja progresivamente del modelo. Las superredes de mayor espesor de capa magnética tienden a valores altos de temperaturas de Curie, alrededor de 260-270 K, incluso superando el valor observado en el *film*/patrón (256 K) y considerado como material masivo. Además las muestras multicapas presentan curvas $M(T)$ fuertemente dependientes de los espesores de capa, ya sea de capa FM ó FE, modificando tanto la forma funcional de la curva como su temperatura de Curie. En general un incremento del espesor magnético se corresponde con un incremento de la T_C principalmente debido al decrecimiento de la importancia relativa de los efectos provenientes de interfase. En este sentido, se realizaron estimaciones de los valores de capa muerta (*dead layer*), fenómeno que ocurre a un valor finito (no nulo) de capa magnética. Para la serie de BSTO este valor se halló en 0.6 ± 0.3 nm, mientras que para la serie de BTO en 1 ± 0.5 nm. De esta manera, para espesores de capa magnética cercanos a 2 nm el desorden en la capa debiese ser general. Para el cambio de espesor FE los factores de dependencia son un poco más complejos, variando incluso según el compuesto FE utilizado (BSTO, BTO). En las curvas $M(H)$ se observó un valor de saturación del material masivo de 650 ± 43 emu/cm³, coherente con el cálculo teórico realizado (620 ± 50 emu/cm³) y con lo reportado en la literatura. Las magnitudes así como las formas funcionales de los lazos de histéresis, al igual que las curvas $M(T)$, dependen fuertemente de los anchos de las capas FM y FE, variando de forma compleja tanto para la saturación, remanencia, coercitivo y cuadratura del lazo.

En general, y apoyándose en el *lattice mismatch* de los compuestos, se hallaron fuertes indicios que sugieren que las multicapas basadas en BSTO se encuentran principalmente dominadas por el efecto de las tensiones, mientras que la serie de BTO encuentra una fuerte competencia entre tensiones y desorden o defectos. En este último, las tensiones incrementarían la energía del sistema, necesitando defectos y desordenes en la red, para decrecer la energía del sistema. Un aspecto importante que sirvió para respaldar esto fue que en la mayoría de las curvas de la serie con BTO se observan contribuciones de tipo paramagnéticas a bajas temperaturas, efecto que se incrementan según la ley de Curie, $\chi = C/T$, y que denota una fuerte frustración del comportamiento ferromagnético para esta serie de muestras. Es probable que cerca de las interfaces el desorden induzca el comportamiento paramagnético, y en las zonas intermedias de las capas de LBMO se mantenga el comportamiento ferromagnético. De igual forma se observaron comportamientos híbridos paramagnéticos y ferromagnéticos para las cur-

vas de magnetización en función de campo, incrementándose el efecto paramagnético con el campo.

La variación de los espesores de capa FM y FE incidirán cambiando algunas características estructurales intrínsecas de la muestra, como el campo de tensiones propagado y los defectos y desorden del sistema. Para esto se utilizaron parámetros como la deformación de la superestructura obtenida del pico central de la superred y el ancho de pico de la curva de hamacado (FWHM), ambas obtenidas por medio de mediciones de difracción de rayos X. Para las temperaturas de Curie se observó un incremento abrupto en T_C cuando el espesor de capa magnética se incrementa de 2 a 6 nm, modelado por un comportamiento asintótico. Cuando se varió la capa FE no se apreció ninguna caída a $T_C = 0$, aunque sí ciertas variaciones. El comportamiento de capa FE encontró coherencia sistemática en función de los anchos de los RC (FWHM), particularmente decreciendo la T_C con el incremento del FWHM. Es importante destacar que las variaciones de espesor FE se encontrarían libres de la influencias de efectos de tamaño provenientes de interfase puesto que se mantuvo un espesor de capa FM constante y relativamente grande para verse influenciado por estos efectos. Por otro lado, en ambas series de muestras, los defectos y desorden y las tensiones parecen afectar los anchos de los lazos de histéresis, aunque los defectos y desorden parecen ser más relevantes. Para la dependencia de H_c con el espesor, cuando el espesor aumenta, se observa en un comienzo un incremento del coercitivo, y por sobre un espesor crítico (~ 6 nm) de capa magnética ocurre una inversión de la tendencia, decreciendo el valor de coercitivo hasta el material masivo aproximadamente. La tendencia en incremento inicial probablemente ocurre por la baja cantidad de volumen magnético. Por sobre este valor crítico, el material comienza a orientarse en la dirección del campo cada vez con mayor facilidad. En adelante H_c decrecerá por una mayor afinidad (proporcional al volumen magnético) a orientarse en el sentido del campo. Finalmente, y de manera significativa, se halló que las variaciones en el campo coercitivo para las muestras con BSTO están correlacionadas con las deformaciones en el material. Por otro lado, las variaciones en el campo coercitivo para las superredes con BTO están correlacionadas con los defectos estructurales en las mismas. Esto es consistente con el modo de crecimiento y las características estructurales de cada serie de muestras.

Capítulo 6

Magneto-transporte en multicapas

“It’s the job that’s never started as takes longest to finish.”

— The Lord of the Rings, J.R.R. Tolkien, 1954

6.1. Introducción

Las manganitas presentan una fuerte correlación entre sus propiedades estructurales, magnéticas y de transporte. En este contexto los resultados analizados anteriormente serán fundamentales para poder entender el transporte en las heteroestructuras de manganitas. En este Capítulo se estudiarán las propiedades de transporte de las superredes. En particular se concentrará el análisis en la influencia de las tensiones biaxiales y el desorden estructural en las mismas, siendo éste uno de los puntos centrales de la Tesis doctoral.

Las propiedades de transporte, uno de los focos de la presente investigación, son dominadas en gran medida por la física del doble intercambio de Zener [32] (ver Sección 2.4), en la cual el transporte de los portadores de carga es mediado entre los iones de Mn por un ion oxígeno. En dicho modelo, la orientación paralela de los momentos magnéticos de los iones Mn aumentan la movilidad de los portadores de carga. De esta manera, la competencia entre las distintas interacciones magnéticas en el material, que tienden a determinar el estado magnético del sistema, influye en sus propiedades de transporte. Se estudiará cómo parámetros extrínsecos a las propiedades del compuesto magnético pueden influenciar también las propiedades de transporte de los portadores de carga entre iones Mn, afectando principalmente la orientación y el orden de dichos momentos magnéticos.

En el estudio de las propiedades de magneto-transporte se realizaron tanto mediciones de transporte eléctrico variando la temperatura como variando el campo magnético. Dichas mediciones se llevaron a cabo conectando las muestras por el método de cuatro



Figura 6.1: Esquema de configuración de contacto para capas conductoras/magnéticas en modo CIP (*Current In Plane*).

puntas, con dos conexiones exteriores para la corriente eléctrica y otras dos, internas, para el voltaje. La adquisición de datos se realizó mediante un nano-voltímetro de alta precisión. Las mediciones se realizaron sobre dos series multicapas con diferente espaciador ferroeléctrico y dos sub-series en las cuales se varía el espesor de las capas magnéticas o ferroeléctricas. Un esquema de la configuración de contacto se presenta en la Figura 6.1 para el modo de contacto CIP (*Current In Plane*).

Las muestras fueron crecidas mediante pulverización catódica, de acuerdo a lo indicado en el Capítulo 3. Además las muestras fueron litografiadas (ver 3.1.2) para tener una mejor determinación de la resistividad y mejorar la calidad de la medición, reduciendo el ruido eléctrico.

6.2. Resistividad en función de temperatura

A continuación se detalla el estudio y las mediciones de resistividad en función de temperatura llevado a cabo para un rango de temperaturas de 4 K a 300 K.

6.2.1. Resistividad sin campo magnético aplicado.

En este apartado se estudiarán las propiedades de transporte sin campo magnético aplicado¹. Para esto, se estudiará la resistividad de cada muestra, la cual se obtiene de la relación $\rho = RA/l$, en donde R, A y l son la resistencia, sección transversal y longitud de la muestra respectivamente. La configuración de medición fue realizada en modo CIP, de acuerdo al esquema presentado en la introducción. Se analizará el comportamiento resistivo de las superredes, clasificadas por series según el espaciador no-magnético: serie [LBMO/BSTO] y serie [LBMO/BTO]. Y sub-series de éstas, según el espesor de capa FM o FE variable: [LBMO(X)/BSTO], [LBMO/BSTO(Y)] y [LBMO(X)/BTO], [LBMO/BTO(Y)], en donde X e Y representan el espesor variable del ferromagneto (FM) y ferroeléctrico (FE) respectivamente.

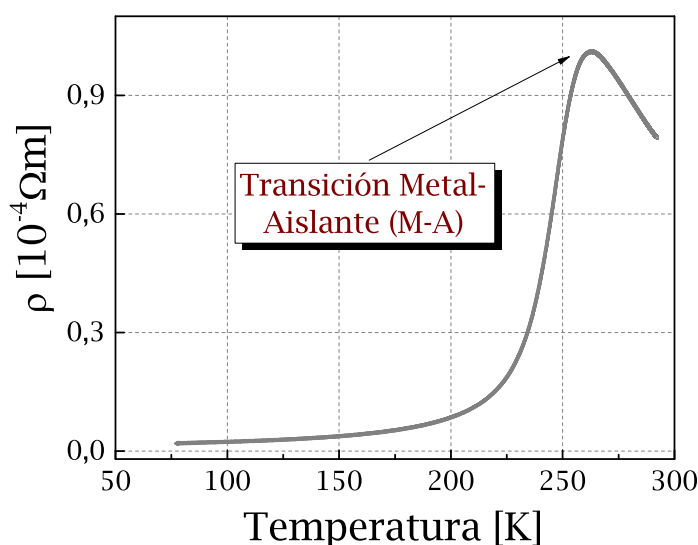


Figura 6.2: Curva de resistividad en función de temperatura para un *film* grueso (~ 96 nm) manganita, mostrando la transición metal-aislante (MA).

En la gráfica 6.2 se presenta una curva de resistividad en función de la temperatura para un *film* grueso de manganita (~ 96 nm)², entre 77 y 285 K. En mediciones de resistividad para muestras basadas en manganitas, es común observar un máximo de resistividad que se produce a una determinada temperatura, T_p , conocida como “temperatura de transición metal-aislante” y que representa justamente la temperatura a la

¹La remanencia magnética del imán es despreciable.

²Este espesor se espera que se comporte como el material masivo.

cual la resistividad pasa de comportarse como un aislante para temperaturas mayores a T_p , incrementando la resistividad al decrecer la temperatura, a comportarse como un metal para temperaturas menores a T_p , decreciendo la resistividad al disminuir la temperatura. Este comportamiento se ve resumido en la Figura 6.2, la cual describe un comportamiento típico para una muestra que posee una transición metal-aislante (MA) a una temperatura equivalente a la del material masivo, demostrando una respuesta resistiva altamente sensible a la temperatura, con variaciones que pueden superar incluso un orden de magnitud dependiendo del rango de temperatura que se utilice para comparar.

Como veremos, los comportamientos resistivos de las curvas $\rho(T)$ para las superredes tendrán una dependencia importante con los espesores de capas, el desorden estructural y la presencia de tensiones en las muestras multicapas. La Figura 6.3 muestra la variación de resistividad en función de la temperatura para diferentes muestras. En la Figura se presentan curvas de resistividad para las superredes con espesor de la capa FM variable, en donde se observa, en general, un decrecimiento de la resistividad con el incremento en espesor de la capa FM. Esto es coherente con lo observado en la literatura [5], donde se adjudica este efecto al decrecimiento relativo de defectos y distorsiones que se vuelven menos importantes con la ampliación de las dimensiones. Este comportamiento se correlaciona también con lo observado para las propiedades magnéticas de las muestras. Sin embargo, esta disminución resistiva también se puede hallar influenciada por el cambio del confinamiento proporcionado por las dimensiones cuando el camino libre medio es del orden del espesor de las capas conductoras³.

Se observa que un espesor ~ 4 nm supone un límite físico, para una configuración magnética que facilite el transporte de los portadores de carga entre iones manganeso, observándose principalmente un comportamiento tipo aislante en mediciones de resistividad en función de temperatura. Para este espesor no se observa una clara transición metal-aislante (MA). Puesto que las mediciones magnéticas indicarían que sigue existiendo ferromagnetismo en parte del material, se piensa que este efecto sería producto de factores que pudiesen influenciar en el orden magnético, como las tensiones, defectos e influencia de la “capa muerta” (*dead layer*) en las zonas magnéticas cercanas a la interfase [136]. Sumado a esto, para $X=4$ nm (Figura 6.3 (a)) se observan 3 pseudo-máximos locales: alrededor de 180 K, 105 K y 30 K. El primero podría representar un intento de transición MA en una zona en donde los momentos magnéticos no se encuentren tan afectados por los factores del desorden y las tensiones. Presuntamente esto podría ocurrir en las regiones más alejadas de las interfases. Sin embargo, el orden de dichas regiones no es lo suficientemente fuerte como para producir un ordenamiento magnético

³El camino libre medio de un electrón “*Inelastic Mean Free Path*” (IMFP) mide la distancia que el electrón puede viajar a través de un sólido antes de perder energía y su valor IMFP va a depender de la energía de los electrones, ~ 1 nm para 10 eV.

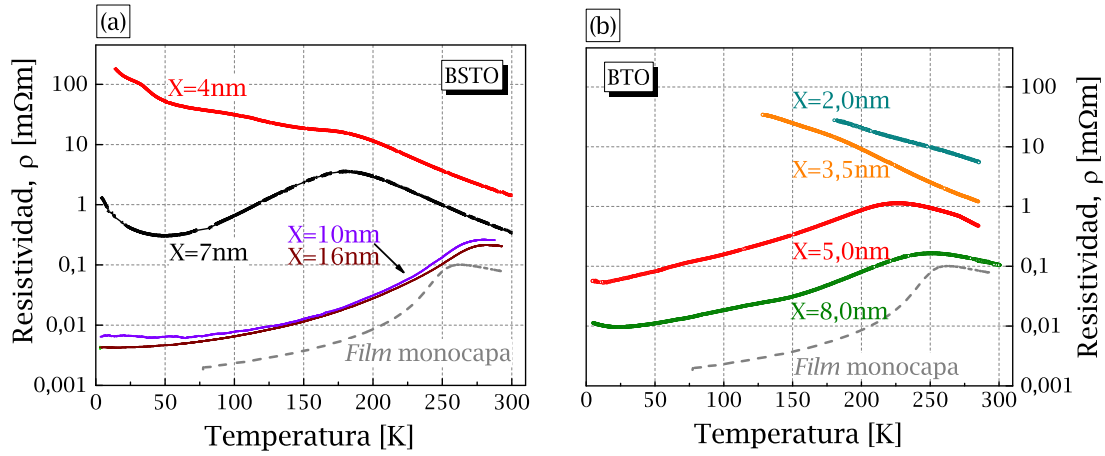


Figura 6.3: Resistividad en función de temperatura para la capa ferromagnética variable y la ferroeléctrica fija. En (a) se presentan multicapas de la serie LBO(X nm)/BSTO(5 nm), en (b) de la serie LBO(X nm)/BTO(5 nm). El eje de ordenadas se ha graficado en escala logarítmica para minimizar las grandes diferencias resistivas. También se ha adicionado un *film* grueso de LBO (~ 96 nm), como referencia (*bulk*).

general en las capas, las cuales en definitiva terminan siguiendo un comportamiento conjunto tipo aislante. Interesantemente, se observa que estos pseudo-máximos parecieran seguir un patrón periódico, separados entre sí por un rango ~ 70 -80 K. Esta separación también es consistente con la diferencia (en temperatura) entre los grupos que transicionan a bajas temperaturas (~ 180 K) o altas temperaturas (~ 260 K), tal como se puede apreciar en la Figura 6.3 (a). Este comportamiento solo logró observarse en la serie de superredes basadas en BSTO. Es posible que este comportamiento sea producto de transiciones que ocurren a temperaturas discretizadas y que son determinadas por el campo de tensiones en las superredes. En este contexto, las muestras que transicionan a bajas temperaturas se encuentran tensionadas y cuando estas tensiones relajan, la temperatura de transición se incrementa. Este comportamiento se correlaciona con el observado en el análisis de tensiones de las superredes, donde el incremento del espesor ferromagnético induce una variación de las deformaciones en la muestra⁴. Entonces, las tensiones pasan de valores compresivos para espesores chicos (< 10 nm) a tensiones expansivas para espesores mayores de la capa ferromagnética. Estas tensiones expansivas se observaron que incrementaron la temperatura de orden magnético y la temperatura de transición metal-aislante.

En la Figura 6.3 (b) se confirma que las tensiones en la serie de BTO relajan antes que para la serie de BSTO. Esto se deduce de observar que la muestra de 5 nm y

⁴Hay que considerar que los coeficientes de expansión térmica son unas 3 veces menores que el del sustrato ($\alpha(\times 10^{-6} K^{-1}) \sim 3.23$), sin embargo, dado que entre los compuestos éste no varía significativamente, se puede considerar que tiene una influencia homogénea sobre las muestras [144], y no afectaría el análisis de las tensiones. Así mismo, se calculó la influencia del coeficiente de expansión térmica sobre las dimensiones y se halló que es alrededor de 1 orden de magnitud inferior a la influencia de las deformaciones interfaciales.

de 8 nm se aproximan monótonamente al comportamiento del material *bulk*. Para la serie de BSTO las tensiones comienzan a relajar para espesores de capa magnética de 10 nm. La relajación de las tensiones puede ser inducida mediante la introducción de dislocaciones y defectos en la estructura cristalina para el caso del BTO y mediante una disipación de la energía elástica por el incremento del volumen tensionado para la serie de BSTO. Este comportamiento se puede corroborar en una de las muestras multicapas para las caracterizaciones por imágenes TEM, en la Subsección 4.4, para la Figura 4.23. Las muestras de 13 nm (BSTO) y 6.5 nm (BTO) se quitaron del gráfico por alejarse del comportamiento resistivo sistemático de las curvas. Los comportamientos de estas muestras pueden corresponder a dos superredes con una alta presencia de defectos posiblemente por algún problema durante el depósito de las mismas o incluso en el procedimiento de litografía. Esto se basa en el comportamiento anómalo presentado para estos espesores respecto al patrón general que siguen el resto de las curvas, y que se repite durante el análisis del resto de las propiedades de transporte.

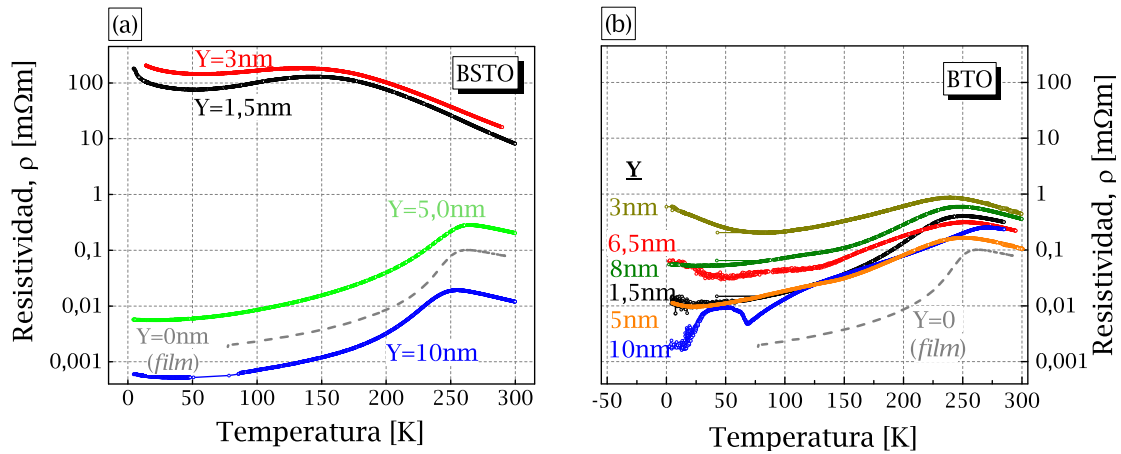


Figura 6.4: Resistividad en función de temperatura para las superredes con el espesor de capa FE variable. En (a) se presentan superredes de la serie LBO(16nm)/BSTO(Ynm), y en (b) de la serie LBO(8nm)/BTO(Ynm). El eje de ordenadas se ha graficado en escala logarítmica para minimizar las grandes diferencias resistivas. También se ha adicionado un *film* grueso de LBO (~96 nm), como referencia (*bulk*).

En las Figuras 6.3 (a) y (b) se observa que el ancho de la transición metal-aislante (MA) parece incrementarse a medida que el espesor de la capa FM disminuye. Esto podría indicar una reducción de la homogeneidad de la muestra al reducirse el espesor de las capas en la superred. Al disminuir el espesor cobran relevancia algunas zonas de la muestra con una mayor densidad de defectos (interfases), presentando una mayor distribución de temperaturas de transición MA, cada una correspondiente a zonas discretas en la muestra.

En las superredes de BSTO el efecto de las tensiones es más importante que para el BTO, y de igual forma el desorden estructural será mas significativo en el BTO que

en el BSTO, debido al *lattice mismatch* involucrado. En este contexto, los resultados parecen indicar que la influencia de las deformaciones en las propiedades de transporte serán más importantes que el efecto del desorden estructural, probablemente porque las deformaciones pueden abarcar toda la capa, mientras que el desorden normalmente se localiza en las interfases. La presencia de tensiones biaxiales⁵ en el material modifica el ángulo entre los iones de Mn y O, y cambia el balance de las interacciones magnéticas, en general, reduciendo el doble-intercambio (interacción ferromagnética) e incrementa la contribución del super-intercambio (contribución anti-ferromagnética). Esto reduce el ferromagnetismo de las muestras contribuyendo a reducir la temperatura de transición MA e incrementando la localización de los portadores de carga. Por su parte, el desorden en general modifica la estructura de bandas del material, variando la energía necesaria para deslocalizar los portadores de carga. A lo largo del Capítulo se verán diferentes indicios de la influencia del desorden y las tensiones biaxiales en las propiedades de transporte en las superredes de manganitas.

La Figura 6.4, en donde se muestran curvas de resistividad en función de temperatura para diferentes espesores del material FE, presenta diferencias cualitativas en las curvas e importantes diferencias en resistividad, así como cambios en la temperatura de transición, T_p . Resulta interesante destacar que lo observado en las capas magnéticas (de espesor constante), constituye meramente el comportamiento de una “capa sensora” de la influencia de las tensiones y defectos estructurales propagados por medio de la interfase y que dependerá del espesor FE en variación. Efectivamente, si las propiedades de transporte solo dependieran del espesor de la capa FM, no se esperaría mayor variación para las series de la Figura 6.4, sino múltiples curvas prácticamente idénticas entre sí, y cuyas diferencias se podrían atribuir principalmente a incertezas experimentales. Justamente debido a esto, las variaciones considerables observadas en su comportamiento permiten “sensar” la influencia de estos parámetros (desorden, defectos y tensiones) en el transporte de las superredes. De esta manera, las superredes con el espesor de la capa FM constante se convierten en un sistema especialmente adaptado para el estudio y análisis de las propiedades de transporte eléctrico en estos sistemas.

Las amplias diferencias en los valores de resistividad entre las distintas curvas de las superredes con BSTO, en contraste con las resistividades relativamente homogéneas en las curvas de las superredes con BTO, parecen indicar que el campo de tensiones afecta significativamente las propiedades del magneto-transporte en las superredes de BSTO, modificando sus parámetros característicos al mismo tiempo que las superredes de BTO se encontrarían relajadas (para el espesor FM constante⁶) mediante la

⁵Tensiones en el plano. Ver Capítulo 2, Sección 2.5.

⁶En un análisis cuantitativo desarrollado de acuerdo a la referencia [145], se pudo deducir que el efecto de las tensiones relajan más tempranamente para la serie de BTO (alrededor de 3 nm) respecto

introducción de defectos. Al observar la Figura 6.4, en una primera instancia se puede pensar que las curvas con espaciador BTO poseen temperaturas de transición MA bastante homogéneas. Sin embargo, su comportamiento cualitativo, especialmente a bajas temperaturas, parece presentar diferencias significativas de muestra en muestra tal como se logra apreciar en la Figura 6.4 (b).

Las muestras con BSTO en la Figura 6.4 (a) presentan dos comportamientos resistivos distintos caracterizados por dos temperaturas de transición MA, $T_p=150$ K y $T_p=260$ K. Como se observa, el espesor FE afectará el comportamiento conductivo de las capas magnéticas, ya que través del espesor FE se propaga el efecto de las tensiones biaxiales hacia las capas magnéticas en la muestra. Para espesores pequeños de la capa FE, menores a 4 nm, se tendría campo de tensiones intenso, que resulta en un corrimiento de la transición MA a temperaturas menores, y un incremento de la resistividad en el régimen ferromagnético para bajas temperaturas ($T < T_p$). Para espesores mayores o iguales a 5 nm se tendría poca influencia del campo de tensiones, manteniendo una transición alta (~ 260 K), equivalente a la del material masivo, y bajos valores de resistividad en el régimen ferromagnético. Esto podría estar indicando una relajación de las tensiones para espesores mayores a un valor crítico, que parece encontrarse alrededor de 5 nm, en estas condiciones.

Estos resultados indican, ya en esta etapa, que será posible “diseñar” superestructuras utilizando compuestos en los cuales el parámetro de red de las capas constituyentes sean muy similares. En estos sistemas el crecimiento coherente permitirá maximizar y aprovechar la influencia de las tensiones biaxiales en las propiedades de transporte para funcionalizar el sistema y lograr el desarrollo de dispositivos con nuevas capacidades.

En el caso de la serie con BTO, es decir, en la Figura 6.4 (b), las curvas poseen T_p relativamente altas (230-260 K) y con una baja dispersión. Las resistividades de las curvas son relativamente bajas, de 1 a 0.001 [mΩm]. Se puede observar, al igual que en las Figuras 6.3 (b), que el ancho de la transición MA en el conjunto de muestras con BTO es mayor que el ancho correspondiente al material *bulk* o incluso que las muestras de BSTO. A pesar de que no se observa un comportamiento sistemático con el espesor de la capa FE, resulta lógico pensar que el desorden estructural tiende a inducir una mayor distribución de temperaturas de transición MA, alrededor de la temperatura correspondiente al material *bulk*. En evidencia de lo anterior, parece que la presencia de tensiones en el material (superredes con BSTO) reduce la temperatura de transición MA, mientras que la presencia de defectos estructurales en la interfase (superredes con BTO) si bien puede inducir una localización de los portadores de carga, no parece influenciar significativamente en la T_p .

En muchos sistemas aparece un corrimiento de la temperatura de transición MA

a la serie de BSTO (alrededor de 5 a 8 nm).

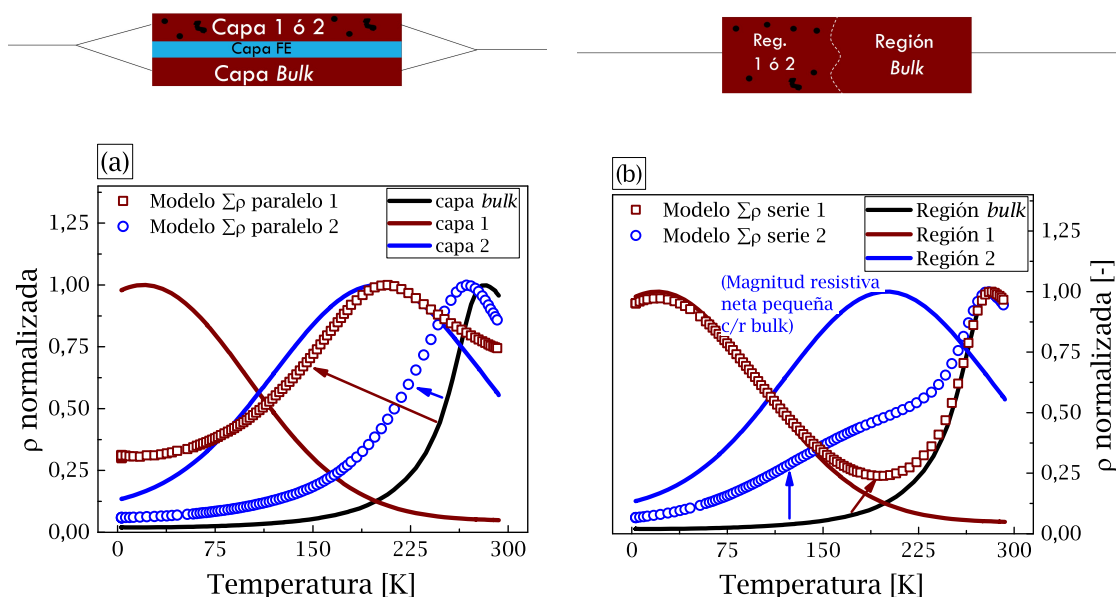


Figura 6.5: En las Figuras se pretende mostrar que los comportamientos resistivos de las distintas curvas de $\rho(T)$ pueden ser representados por una suma simple de resistencias en paralelo o en serie. En (a) se presenta en líneas continuas las resistividades en función de temperatura de las capas independientes. Se muestra con símbolos el resultado de la suma de las resistividades de las capas en paralelo. Con cuadrados, la suma en paralelo de la capa *bulk* con la capa 1 y con círculos la suma en paralelo de la capa *bulk* con la capa 2. En (b) se presenta en líneas continuas las resistividad en función de temperatura de las capas independientes. Se muestra con símbolos el resultado de la suma de las resistividades de las capas en serie. Con cuadrados, la suma en serie de la capa *bulk* con la capa 1 y con círculos la suma en serie de la capa *bulk* con la capa 2. Arriba de las imágenes (a) y (b) se muestra la representación de las configuraciones de capas o de regiones, respectivamente.

(T_p) hacia temperaturas más bajas y en algunos pocos aparecen esbozados dos o más máximos locales, de menor magnitud y que muchas veces apenas se evidencian como un cambio en la pendiente. Estos comportamientos cualitativamente diversos pueden ser atribuidos a inhomogeneidades de las distintas capas o dentro de la misma capa individual. En la Figura 6.5 se presenta el resultado de utilizar una suma de resistividades correspondientes a zonas con diferentes propiedades. Una representando una muestra sin la presencia de tensiones o defectos, tipo *bulk*, y la otra en la cual están presentes este tipo de características. La resistividad resultante se calcula sumando las resistividades en serie o en paralelo. Siguiendo un análisis lógico, una suma de resistividades en serie sería equivalente a tener una capa magnética con diferentes contribuciones resistivas a lo largo de la misma. Inhomogeneidades o defectos en cada capa del sistema podrían dar lugar a un comportamiento de este tipo. Por su parte, una configuración en paralelo representa la conducción simultánea de las distintas capas a lo largo de la superred, donde cada capa presenta un comportamiento homogéneo pero posee propiedades de transporte diferentes respecto a las otras capas en la superred. Este comportamiento

se podría atribuir a un campo de tensiones inhomogeneas para distintas capas en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra, así como a efectos de interfase⁷. Es importante destacar que en una simulación más realista, las contribuciones a sumar probablemente serían mayores a dos, logrando comportamientos mucho más complejos.

Cuando se asume un modelo de resistividades en serie y/o en paralelo (Figura 6.5) se observa que las contribuciones de resistividades en paralelo influenciarán el ancho y ubicación de la transición MA y en menor medida el valor neto de la resistividad. Por su parte, la suma de las resistividades en serie producen principalmente cambios en la forma de la caída de la curva (en la región metálica de la misma) dando origen a la presencia de otros máximos locales. Siguiendo esta línea de pensamiento, y comparando los comportamientos de la Figura 6.5 con el de las Figuras 6.3 y 6.4, es posible asociar que las dependencias de resistividad en función de la temperatura pueden ser modeladas por una más compleja red de sumas de resistividades en paralelo y/o en serie, es decir, hay que considerar que defectos, desorden y tensiones pueden localizarse en regiones de una misma capa o de manera aleatoria en distintas capas. Tal como se observó en la Figura 6.5, las inhomogeneidades se podrían modelar como la suma de resistividades en serie y paralelo. Las inhomogeneidades distribuidas en una misma capa son consistentes con la presencia de zonas desordenadas o con poca coherencia en los planos atómicos, tal como se demostró en las Figuras TEM (Capítulo 4.4). Por otro lado las variaciones entre capas podrían estar más asociadas a distintos mecanismos de relajación⁸ progresiva de las tensiones inducidas por el sustrato o la heteroestructura.

6.2.2. Análisis de las temperaturas de la transición metal-aislante

A continuación se analiza el comportamiento de la temperatura de transición MA, T_p , para las distintas muestras multicapas. En la Figura 6.6 se gráfica la dependencia de T_p con el espesor FM (izquierda), y para diferentes espesores FE (derecha). En violeta se presentan valores de T_p estimados, por medio de magnetorresistencia o por insinuaciones de máximos locales para las muestras con comportamiento aislante.

En la Figura 6.6 se observa que los valores de T_p tienden a converger alrededor de $T = (260 \pm 8)$ K al incrementar el espesor, ya sea de la capa FE o FM. Este valor se corresponde con la temperatura de transición MA del material macizo (*bulk*), el cual se puede considerar libre de efectos de tamaño y sin defectos de interfase, que son comunes en películas delgadas de estos compuestos. Este valor *bulk* es coincidente con el valor de T_p para el *film* “grueso” de 96nm de LBMO ($T_p=261.5$ K), también de

⁷En los efectos de interfase se puede incluir hibridaciones e interdifusión que podrían ser potenciados en las capas FM más cercanas al sustrato, por tanto, alterando la constancia de las características de las capas magnéticas en la superred.

⁸Hay que considerar fluctuaciones de espesor, densidad, rugosidad, etc. entre las capas.

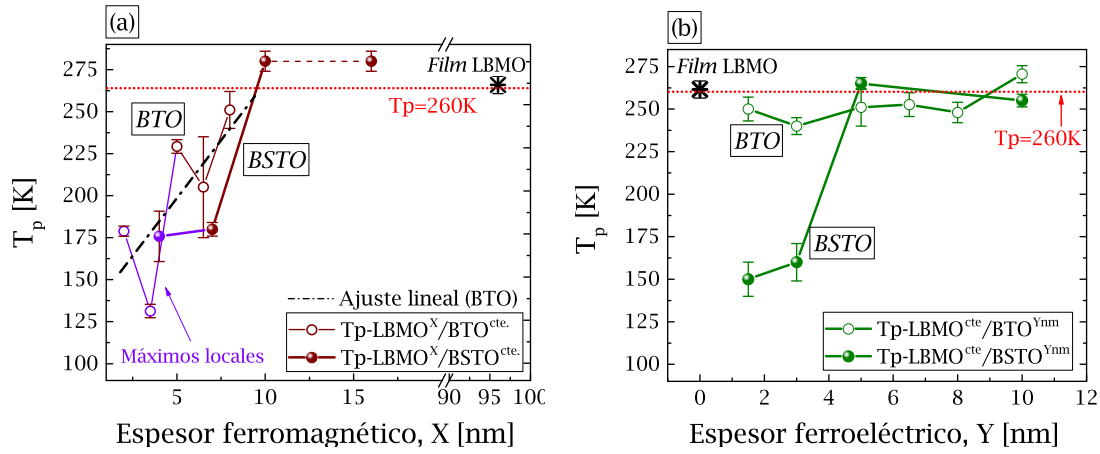


Figura 6.6: Temperatura de la transición Metal-Aislante en función del espesor de las capas (a) FM y (b) FE para ambas series de superredes (BSTO y BTO). Los símbolos llenos representan la serie con espaciador con BSTO y los símbolos vacíos la serie con BTO. Se agrupan las series variando espesor de capa magnética, LBMO(X nm)/BTO(cte.) y LBMO(X nm)/BSTO(cte.) en marrón, y en verde cuando varían los espesores no-magnéticos de las series, es decir, LBMO(cte)/BTO(Y nm) y LBMO(cte)/BSTO(Y). En violeta se presentan valores estimados de T_p para muestras con comportamientos aislantes. En línea roja segmentada se trazó el valor aproximado del material *bulk*.

propiedades similares⁹ al material masivo [137, 146]. Estos valores, al cual convergen las muestras, coinciden con lo reportado por Angeloni *et.al.* [136], en donde manganitas (con parámetro de red similar) presentan T_p en 260 K. Esto estaría indicando que tanto para espesores grandes de las capas ferromagnéticas y capas ferroeléctricas, las tensiones tienden a relajarse y la influencia de los defectos estructurales (confinados principalmente a la interfase) pierde importancia, permitiendo que las superredes presenten una transición MA similar al material *bulk*. Las superredes de LBMO/BSTO con espesores de la capa ferromagnética mayores a 10 nm parecen mostrar una transición MA por encima del valor medido para el *film* de referencia. Esto es consistente con las mediciones magnéticas y parecen confirmar la presencia de tensiones expansivas en las muestras que incrementan la transición magnética en estos sistemas.

Para espesores chicos (<5 nm) de las capas ferromagnéticas y ferroeléctricas, el comportamiento es complejo. La Figura 6.6 (a) muestra que para espesores de la capa magnética pequeños, alrededor de 3-5 nm, desaparece la transición MA, dado que las muestras no presentan un máximo local claro y se comportan como materiales aislantes. Esto también fue reportado por Angeloni *et. al.*, quien le atribuyó esto a la formación de capa-muerta y defectos del *film* que se vuelven más significativos al reducir las dimensiones del mismo. De acuerdo a las estimaciones hechas en el Capítulo de magnetismo (Capítulo 5), un espesor de 3 a 5 nm puede tener importante influencia de la capa-muerta, que entre mediciones y extrapolaciones se estimó entre ~ 1 -1.5 nm (~ 2 -

⁹Transición angosta y abrupta, baja resistividad, etc.

4 c.u.) por interfase, es decir, de 2-3 nm por capa FM. La capa ferromagnética restante tiene una presencia tan alta de defectos estructurales que los portadores de carga se encuentran localizados. Efectivamente, es posible elaborar un modelo de bandas que tenga en cuenta estos efectos y se discutirá más adelante.

Como se comentó anteriormente, en las superredes con BSTO, la pequeña diferencia entre los parámetros de red entre LBMO y BSTO hace que el crecimiento de las muestras sea coherente. En este contexto, probablemente el sistema acumule tensiones hasta un espesor crítico en el cual la energía elástica retenida sea tal que al sistema le convenga energéticamente introducir defectos estructurales como dislocaciones para relajar las tensiones. Este espesor crítico en sistemas equivalente está en el orden de 5 nm [147], siendo consistente con las mediciones realizadas. Es de esperar, por tanto, que muestras con espesores del material FM menores a 5 nm presenten un importante campo de tensiones. Las tensiones biaxiales cambian el *hopping* entre los iones Mn al modificar el ángulo Mn-O, modificando la competencia entre interacciones de doble-intercambio y super-intercambio, afectando de manera directa la temperatura de transición MA [136, 137].

Para las superredes de LBMO/BTO la diferencia entre los parámetros de red es muy grande $\sim 2\%$, casi un orden de magnitud superior a la diferencia entre las capas para superredes LBMO/BSTO. Esta diferencia hace que el sistema no pueda crecer de manera coherente. Efectos de desorden estructural aparecen en la interfase, permitiendo el crecimiento de la capa FM, minimizando la presencia de tensiones. Si observamos la evolución de la temperatura de transición MA en función del espesor de la capa FM para las muestras con BTO, vemos que de manera similar al caso anterior, la misma disminuye al reducir el espesor de la capa FM. Sin embargo, las temperaturas de transición MA son más altas y la reducción con el espesor es más suave que en el caso de las muestras basadas en BSTO. Esto podría interpretarse como que el efecto del desorden estructural tiene una influencia menor en las propiedades de transporte que la presencia de tensiones biaxiales. Esto parece razonable, si pensamos que el desorden estructural está muy posiblemente concentrado en las interfases de la superred y compitiendo con el efecto de las tensiones en estos sistemas.

A continuación se analizará la influencia del espesor de la capa ferroeléctrica en la temperatura de transición MA. Como se mencionó anteriormente, la capa FM actúa de alguna manera como una capa sensora, sensible a las variaciones en el campo de tensiones y defectos estructurales en la superred. En esta serie de muestras, el espesor de capa FM se mantiene constante, lo que permite descartar cambios en las propiedades de transporte por efectos de tamaño y pone en evidencia los cambios debidos exclusivamente a las tensiones biaxiales o defectos estructurales. En la serie de BSTO, para la Figura 6.6 (b), se observa un salto considerable de la T_p por sobre 5 nm de espesor de la capa FE (mostrando un incremento de ~ 150 K a ~ 260 K, de manera

discreta). Al incrementar el espesor de la capa FE, las tensiones se relajan, introduciendo defectos estructurales y se recupera una temperatura de transición que se observa en materiales macizos. En los casos de las series con BSTO y de manera similar a lo observado al variar el espesor de la capa FM, se observaron claramente dos regímenes diferentes. Un régimen de espesores de BSTO grandes (mayores a 5 nm) en los cuales las tensiones biaxiales se han relajado y T_p presenta valores similares a los observados en el material macizo. Otro régimen de espesores chicos, en los cuales el crecimiento es coherente con una importante presencia de tensiones biaxiales que reducen la temperatura de transición metal-aislante. En la serie LBMO/BTO, símbolos vacíos en la Figura 6.6 (b), se aprecia un incremento de T_p al aumentar el espesor de capa FE, de manera similar a lo observado al variar el espesor de la capa FM. Sin embargo, esta variación es mucho más suave. El origen de este comportamiento no es trivial. Se debe considerar que el espesor de capa FM se mantiene constante, por lo que el incremento de T_p estaría indicando una reducción del desorden estructural por el aumento de la capa FE. Posiblemente este efecto se deba a que al incrementar el espesor de la capa FE, se permite un re-acomodamiento de la estructura y una reducción del desorden estructural generado en la interfase por la diferencia de parámetros de red entre la capa FM y la capa FE. De hecho, la evolución en el ancho de la curva de hamacado en las mediciones de difracción de rayos X, que se pueden asociar con una dispersión en las orientaciones cristalográficas alrededor de la orientación principal, parecieran ir en ese sentido. El desorden estructural estaría limitado a la interfase de las capas FM, y el espesor de las mismas es grande por lo que la influencia relativa de las zonas desordenadas es chica, explicando la variación suave de T_p con el cambio de espesor FE. Si se utilizan capas FM con espesores más chicos (6 a 4 nm), las mismas serían más sensibles a la presencia del desorden en la interfase, dando una variación más importante de T_p con la variación del espesor FE.

Transición MA, tensiones y defectos

De acuerdo a los comportamientos observados por T_p , resulta interesante estudiar si existe algún tipo de correlación entre, la misma y las tensiones biaxiales, los defectos estructurales o efectos de tamaño, para lo cual se utilizará la información obtenida en las mediciones de rayos X, el ancho de pico en las curvas de hamacado y los parámetros de red de las superredes.

A continuación, en la Figura 6.7, se estudia la dependencia de las T_p s en función de las tensiones biaxiales en las superredes. Las mismas se calcularon midiendo las variaciones en el eje \hat{c} de las superredes, que se obtienen de los difractogramas de rayos X. Los parámetros de red en el plano de la muestra se calcularon asumiendo, a primer orden, una deformación elástica que conserva el volumen de la celda unidad. Luego se

estiman las tensiones inducidas como una magnitud proporcional a la diferencia entre los parámetros de red del material macizo y el material de superred.

En el caso de las muestras con BSTO, se espera que esto tenga alguna rigurosidad, ya que los parámetros de red de ambos compuestos son muy parecidos, y como se observó en el Capítulo 4, el crecimiento de las superredes parece tener un crecimiento coherente. Para las muestras con BTO, la interpretación no es directa ya que de los difractogramas se pudo obtener un promedio de los parámetros de red, sin saber muy bien cuál es la evolución del parámetro de red de cada capa. Más aún, en base a las mediciones de transporte, parece haber evidencia de que el LBMO crece de manera desacoplada con el BTO al mostrar características similares al material macizo.

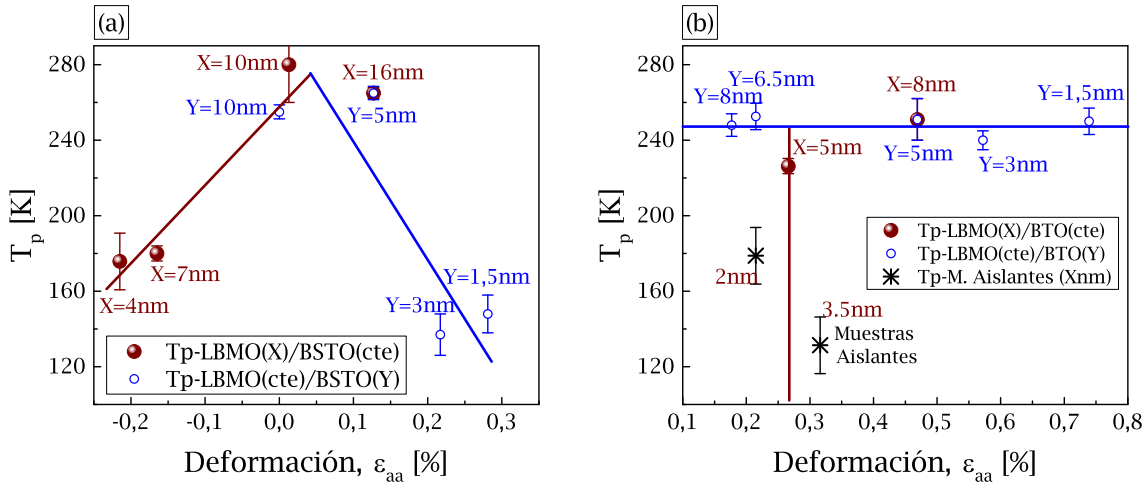


Figura 6.7: Temperatura de transición metal-aislante en función de la deformación en las superredes de BSTO (a) y BTO (b), para espesor FM y FE variable.

La temperatura de transición metal-aislante en función de la deformación en las superredes con BSTO decrece sistemáticamente al incrementar las tensiones biaxiales compresivas en el material (ver 6.7 (a)). La relación entre la T_p y las tensiones parece ser lineal para valores bajos de deformaciones. Esto parece indicar que en el caso del LBMO existe posiblemente un ángulo óptimo Mn-O-Mn, que permite maximizar la influencia de la interacción de doble intercambio (ferromagnética), a costa de la interacción de superintercambio (antiferromagnética); minimizando la competencia entre estas interacciones. La variación de la transición MA con el cambio en las tensiones puede inducir un cambio del orden de 100 K para deformaciones del $\sim 0.25\%$. Según Angeloni *et.al.*, las tensiones afectarían T_p potenciando degeneración Jahn-Teller, separando aún más los niveles electrónicos eg y provocando un aumento de la localización de electrones. En este caso, y dependiendo del origen de las tensiones (micro o macrotensiones) y su naturaleza compresiva o expansiva, se pueden tener decrecimientos o incrementos de T_p respecto del material *bulk*. Para las variaciones de la capa FE pareciera observarse un decrecimiento de la temperatura MA con el incremento de las deformaciones

expansivas, lo cual es consistente con el decrecimiento de T_C . Sin embargo, este comportamiento no se termina de comprender, dado que contradice lo predicho por Millis y Angeloni, que afirman que las tensiones expansivas incrementarían las propiedades magnéticas y en consecuencia las de transporte.

Como se había anticipado, la dependencia de la transición MA con las deformaciones en las superredes con BTO es más difícil de explicar. Se observa que las muestras tienen tensiones/deformaciones residuales que dependen del espesor de la capa FM. Cuando se mantiene constante el espesor de capa FE y se modifica el espesor de la capa FM, las deformaciones promedio se modifican. Se observa un incremento de T_p al aumentar la deformación promedio en el sistema, aunque nuevamente en mucho menor medida que lo observado para las muestras con BSTO, donde la influencia de las deformaciones en las propiedades de transporte se espera que sea más “limpia”, sin los efectos del desorden estructural. Al analizar los resultados en conjunto, se deduce que esta evolución está asociada principalmente a efectos de tamaño y en menor medida a las deformaciones del sistema. Sin embargo, para espesores de capa ferromagnética pequeña (<5 nm) las muestras se vuelven muy aislantes y los valores de T_p expresados en la Figura corresponden a insinuaciones de máximos locales, por lo cual no se puede corroborar la dependencia con la deformación. Por el contrario el hecho de que las muestras se vuelvan muy aislantes al decrecer el espesor ratifica la influencia del efecto de tamaño. Cuando se mantiene constante el espesor de capa FM, modificando el espesor de la capa FE, el comportamiento no muestra una sistemática clara. Se verá mas adelante que esto ocurre porque el efecto predominante en las muestras de LBMO/BTO es el desorden estructural en la interfase. Esto es consistente con la idea de que las tensiones, debido a la importante diferencia entre los parámetros de red de BTO y LBMO, relajan mediante defectos estructurales en las interfases de la muestra. Esto se muestra en la Figura 6.8, donde se presentan imágenes TEM de alta resolución. La imagen de la izquierda muestra una superred con BSTO. Se observa cómo los átomos de los materiales crecen de manera coherente y parecen seguir prácticamente una línea recta. Sin embargo, para la muestra con BTO aparecen variaciones respecto a la dirección cristalográfica principal y defectos estructurales en las zonas de las interfases. Este comportamiento es consistente también con el comportamiento observado para el ancho de las curvas de hamacado para las diferentes muestras (ver Sección 4.3). Las curvas de hamacado de las superredes con BTO son sensiblemente más anchas que las curvas de hamacado de las superredes con BSTO, indicando una mayor distribución de orientaciones cristalinas (desorden cristalino) alrededor de la orientación principal.

Se ha indicado que un posible parámetro del desorden estructural en las superredes, es el ancho de las curvas de hamacado, obtenido de las mediciones de rayos X. Efectivamente, este parámetro, que indica cualitativamente qué tan orientados están los planos cristalinos, corresponde a una medida de la dispersión en las direcciones cristalográficas.

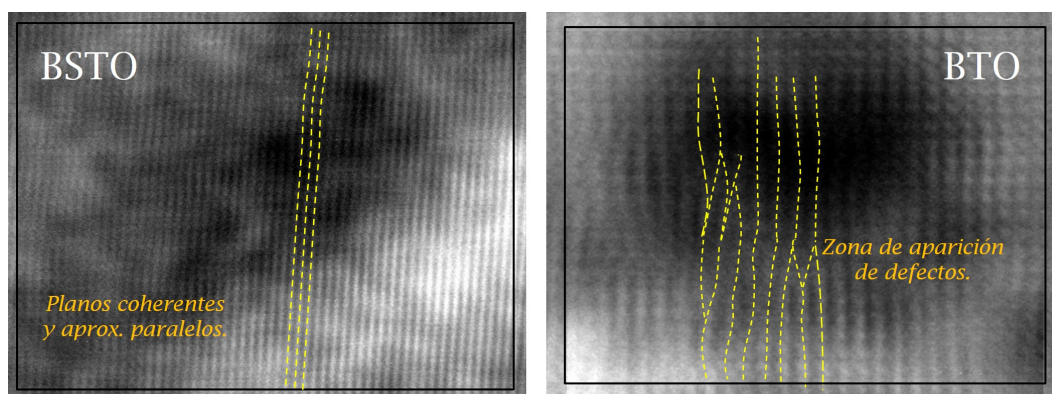


Figura 6.8: Imágenes TEM de alta resolución (HRTEM) para las muestras superredes con BSTO (izquierda) y BTO (derecha). Las líneas indican las direcciones cristalinas de las cadenas de átomos en la estructura.

cas alrededor de una orientación cristalina “principal”. En la Figura 6.9 se analiza la dependencia de la transición metal-aislante con el ancho de la curva de hamacado para las distintas muestras .

En la Figura 6.9 se presentan temperaturas de transición metal-aislante en función de los anchos de los RC para multicapas basadas en BSTO (izquierda) y BTO (derecha), en ambos casos variando capas FM y FE. Al observar la dependencia de la transición MA en función del ancho de la curva de hamacado (FWHM), para las superredes con BSTO (Figura 6.9 (a)), aparecen dos zonas de valores de T_p claramente diferenciados (260 K y 160 K), consistente con lo observado para las curvas de resistividad en función de la temperatura y que se podría atribuir a una zona tensionada y otra relajada (*bulk*). Sin embargo, no se observa una clara correlación entre la temperatura de transición MA y el ancho de la curva de hamacado. Esto es razonable ya que, como hemos visto, el efecto de tamaño (reducción del espesor FM) parece dominar en conjunto con la presencia de tensiones para sistemas basados en BSTO.

Nuevamente realizamos el análisis de la serie de BTO separadamente por su complejidad y es necesario analizarlo teniendo en cuenta los resultados anteriores para poder tener alguna visión consistente. En el análisis de la variación de la T_p en función de FWHM, cuando se varía el espesor de capa FM, también el factor predominante parece ser el efecto de tamaño al reducir el espesor de las capas FM. Tomemos ahora la variación de la temperatura de transición MA en función del ancho de la curva de hamacado, para las superredes con BTO, variando el espesor de la capa FE. En este caso se observa una variación monótona decreciente de T_p con el FWHM, consistente con la idea de que al incrementar el desorden estructural, la temperatura de transición decrece. Este comportamiento, sistemático con el FWHM, explicaría la falta de correlación con las tensiones y espesor (Figuras 6.7 y 6.6 (b)). La variación es pequeña, ya que el espesor de la capa sensora FM es importante (8 nm) y los efectos de interfase se espera que tengan poca influencia. Es interesante destacar que el rango de variación

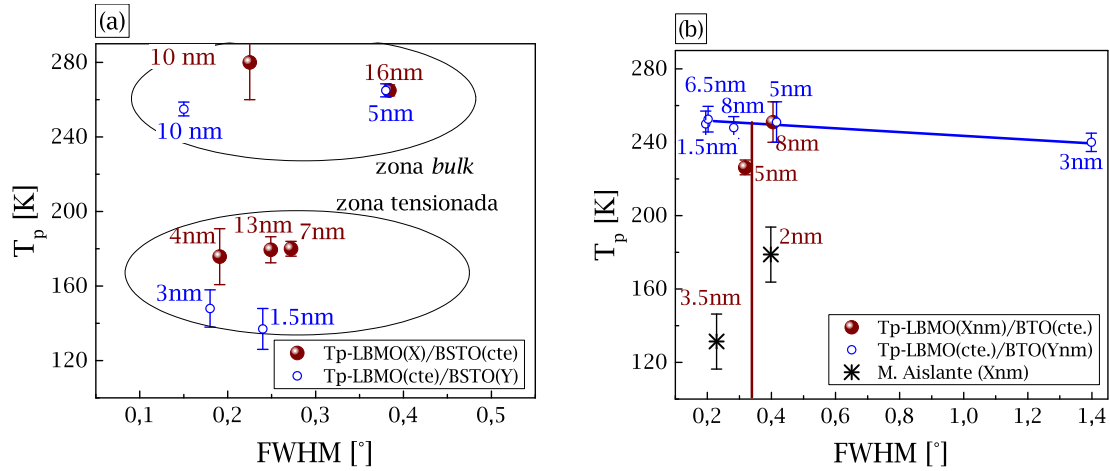


Figura 6.9: Temperatura de transición MA en función del ancho de pico (FWHM) de la curva de hamacado para las superredes con BSTO (a) y con BTO (b). Se muestra para superredes variando tanto las capas FM como las capas FE. Las líneas constituyen guías para el ojo. Las elipses denotan dos regímenes (T_p s bien distintos) para esencialmente el mismo rango de FWHM, cambiando únicamente de acuerdo a espesores gruesos y delgados. Notar el cambio de escala en FWHM para ambas gráficas.

del ancho de la curva de hamacado se expande considerablemente con la muestra de 3 nm, que justamente es la que presenta considerables indicios de desorden. Esto es consistente con la idea de que en la muestra de BSTO el desorden estructural es menor y tiene una menor influencia sobre las propiedades de las mismas.

El análisis de la dependencia de la temperatura de transición MA, tanto con las deformaciones de las superredes, como con el ancho de pico de las curvas de hamacado parece validar el análisis realizado basado en el comportamiento cualitativo de las curvas de resistividad en función de temperatura y su correlación con las propiedades estructurales de la muestra. Para las superredes con BSTO, el efecto dominante parece ser la influencia de las tensiones biaxiales que modifican las propiedades de transporte, variando la competencia entre las distintas interacciones magnéticas presentes en el sistema. Para las superredes con BTO, el efecto dominante parece ser el desorden estructural concentrado en las interfases de la muestra. Incrementar el desorden estructural incrementa la energía del borde de movilidad en la estructura de bandas de la muestra, incrementando el “carácter aislante” de la muestra. Veremos más adelante que efectivamente el desorden estructural disminuye la densidad de portadores de carga e incrementa la localización a bajas temperaturas.

6.2.3. Electrones localizados: Activación térmica y salto de rango variable.

Un aspecto que resulta interesante es el análisis de los regímenes de conducción eléctrica en las regiones correspondientes a altas temperaturas ($T > T_p$) y a bajas temperaturas ($T \ll T_p$). Las curvas de resistividad en función de temperatura, brindan información valiosa respecto a la localización de los portadores de carga en estos sistemas [5]. Cuando los electrones atraviesan un material pueden quedar localizados debido a potenciales electrostáticos propios de la estructura cristalina. La localización de la función de onda del electrón se verá incrementada cuando se introduce un dopaje (sustitución de Ba por La en LaMnO_3) en la estructura cristalina, incrementando en V_0 el valor que los electrones deberán superar en el pozo de potencial para “deslocalizarse”.

En lugar de un *gap* tradicional, en el cual la densidad de estados entre la banda de valencia y de conducción es cero, en las manganitas existe un “*pseudo-gap*”, con densidad de estados distinta de cero. Aquí, entre el borde de movilidad y la energía de Fermi, la densidad de estados no es nula, pero se encuentran localizados, haciendo imposible la conducción. Cuando el potencial electrostático del sistema es superior a cierto valor crítico, V_c , la conducción a $T=0$ es inviable puesto que los electrones están completamente localizados¹⁰ [148]. Cuando esta condición no se cumple existirá una porción de estados localizados y otra de estados no-localizados (extendidos). El límite que separa dichos estados extendidos de los localizados se le conoce como borde de movilidad, E_c [149]. La energía del borde de movilidad depende del desorden en la muestra, tanto del desorden estructural como el desorden magnético. De una forma sencilla se puede describir el comportamiento como sigue:

$$\sigma(E) = 0, \quad \text{si } E < E_c \quad (6.1)$$

$$\sigma(E) > 0, \quad \text{si } E > E_c \quad (6.2)$$

Es decir, cuando la energía de Fermi (E_F) se encuentra sobre el E_c , se tendrá un comportamiento metálico de resistividad, y cuando la energía de Fermi está por debajo, se tendrá una función de onda localizada, con un comportamiento tipo aislante. Si por influencia externa se produce un cruce de E_F respecto de E_c , ocurre una transición de un estado metálico a uno no-metálico (y viceversa), es decir, pasaría de un estado (en nivel de Fermi) de conductividad positiva a otro de conductividad nula. A este cruce es a lo que se le conoce como transición metal-aislante de Anderson, y corresponde a los valores de T_p que se fueron analizando en el transcurso del presente Capítulo. Para esta temperatura crítica, el desorden magnético en el sistema desaparece por la

¹⁰En este caso se produce lo que se conoce como “vidrio de Fermi”.

transición magnética de un estado paramagnético a altas temperaturas a un estado ferromagnético a bajas temperaturas. Esta supresión del desorden magnético induce una reducción del borde de movilidad haciendo, en general, que quede por debajo de la energía de Fermi del sistema.

En el caso que la función de onda esté localizada puede ocurrir que $E_F \ll E_c$, en donde se tendrá un comportamiento meramente aislante¹¹. En general, se distinguen dos casos de localización de la función de onda. En el primer caso, para altas temperaturas, en donde la diferencia, Δ , de energía entre el nivel de Fermi y el borde de movilidad es del orden de la energía térmica, la conducción es mediada por “activación térmica”. En el segundo caso, y a temperaturas muy bajas, los electrones localizados pueden pasar a los estados extendidos por medio de un “salto de rango variable” (*Variable Range Hopping*, VRH). En este régimen los portadores de carga pueden “saltar” entre distintos estados localizados en una posición espacial diferente a la posición en que se encuentran¹². Esta posibilidad de explorar este volumen de localización en el espacio real, permite al sistema tener una conductividad mucho mayor a la conductividad esperada considerando solamente el mecanismo por activación térmica.

En base a esto, si la conducción es mediada por activación térmica, la dependencia de la resistividad será de la forma:

$$\rho = \rho_{in} e^{\frac{\Delta}{k_B T}}, \quad (6.3)$$

en donde Δ es la energía del *pseudo-gap* (necesaria para que ocurra la activación térmica) y ρ_{in} la resistividad en el límite de alta temperatura.

En cambio, para una conducción de tipo VRH, la resistividad seguirá la siguiente dependencia:

$$\rho = \frac{1}{A} e^{(\frac{Q}{k_B T})^{1/4}}, \quad (6.4)$$

con A una constante que depende de interacciones electrón-fonón, Q una constante de energía relacionada con la inversa del volumen de localización de electrones, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Cuando se aplica el logaritmo sobre las Ecuaciones (6.3) y (6.4), se pueden linealizar las mismas. Si el ajuste se realiza en los rangos de temperatura adecuados, mediante las pendientes obtenidas se puede calcular Δ y Q para cada muestra en particular. Las Ecuaciones linealizadas corresponden a:

¹¹ E_c es influenciado por el desorden del sistema, como por ejemplo el espesor de capa magnética, en donde se hace más importante los efectos de tamaño o efectos tipo *dead layer*. E_c también puede ser influenciado por campo externo o temperatura.

¹²Salto entre distintos volúmenes de localización en rango variable.

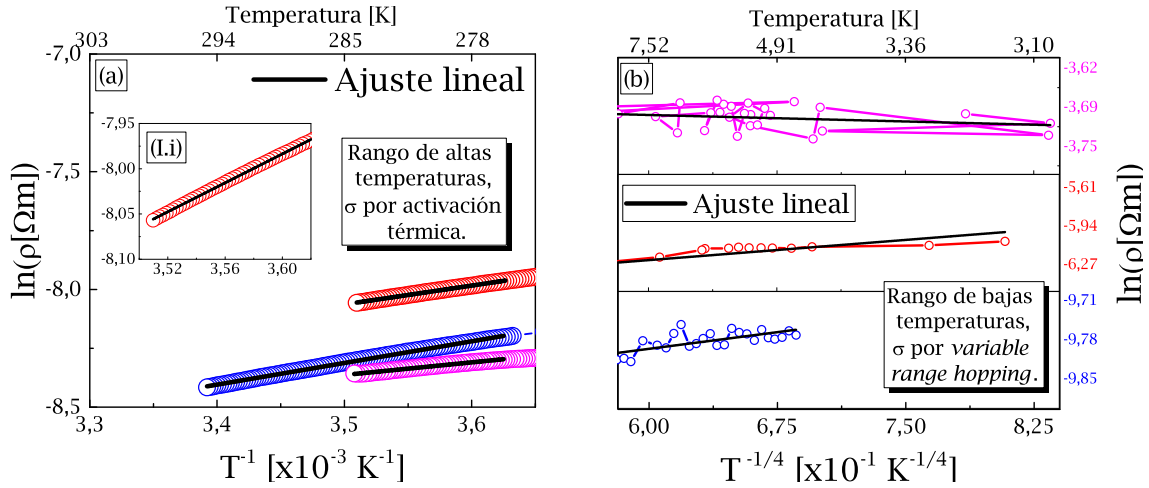


Figura 6.10: Curvas típicas del logaritmo de la resistividad en función de T^{-1} y de $T^{-1/4}$. Se muestran curvas para superredes representativas. Las líneas continuas corresponden al ajuste lineal, utilizando el modelo para la conductividad por activación térmica y *Variable Range Hopping* según corresponda. Los *inset* muestran el ajuste con más detalle.

$$\ln(\rho) = -\ln(A) + \left(\frac{Q}{k_B}\right)^{1/4} T^{-1/4} \quad (6.5)$$

$$\ln(\rho) = \ln(\rho_{in}) + \frac{\Delta}{k_B} T^{-1} \quad (6.6)$$

En la Figura 6.10 se muestran las curvas de $\rho(T)$ linealizadas por las Ecuaciones (6.5) y (6.6). Las Figuras de $\ln(\rho)$ vs T^{-1} (Figura 6.10 (a)) corresponden al régimen de conducción por activación térmica (altas temperaturas, $T > T_p$), mientras que $\ln(\rho)$ vs $T^{-1/4}$ (Figura 6.10 (b)) al régimen de conducción por VRH (bajas temperaturas). En la Figura solo se presentan algunos ajustes y muestras representativas de las cuatro series de muestras. Los valores obtenidos de las pendientes de las Figuras permiten calcular los parámetros de las Ecuaciones 6.5 y 6.6 y graficar los parámetros Δ y Q en función del espesor de capa FM y capa FE, para estudiar el comportamiento de localización en función del espesor.

En la Figura 6.11 se observa la variación de las energías de activación en función del espesor de las capas FM, se indica como referencia el valor del *pseudo-gap* correspondiente a un *film* “grueso”, esperado también para un material macizo. Para ambas series de muestras se observa un incremento de Δ al reducir el espesor de la capa magnética. Es decir, al decrecer el espesor de la capa magnética la muestra se vuelve “más aislante” en el sentido que le cuesta más energía des-localizar a los portadores de carga. Esto se debe a efectos de tamaño al cobrar más relevancia los efectos de interfase. Sin embargo, las energías de activación para la serie de muestras con BSTO son mayores a las energías de activación encontradas para la serie con BTO. Esto parece indicar, de

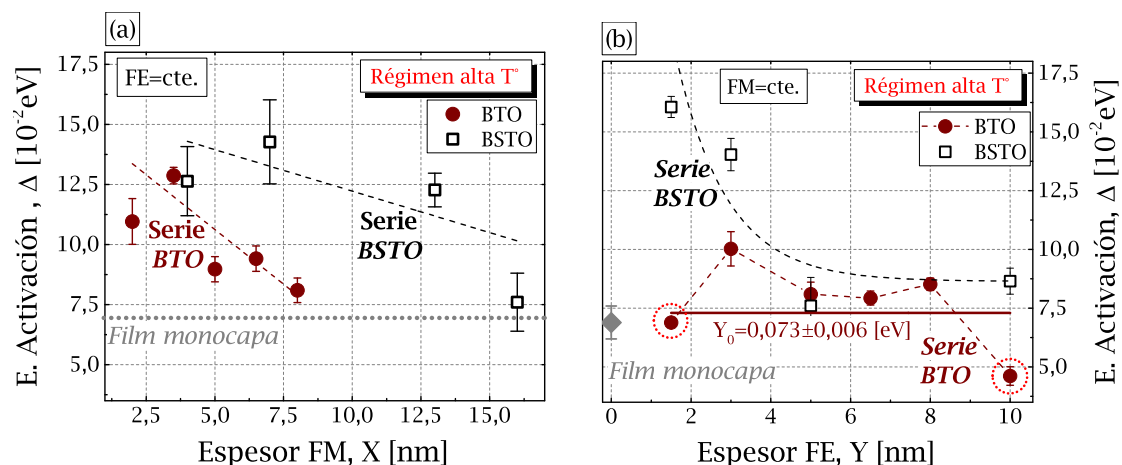


Figura 6.11: Energías de activación para series variando espaciador FM y FE de BSTO y BTO. La serie de BTO se presenta en círculos rojos llenos, mientras que la serie de BSTO en cuadrados negros vacíos.

manera similar a lo observado anteriormente, que el efecto de las tensiones induce un cambio más importante en las propiedades de transporte que la presencia de defectos estructurales localizados en las interfases de las superredes. A espesores muy chicos del material FM, la energía de activación para ambos sistemas es similar y es del orden de 0.12 eV. Esto podría indicar que cuando los defectos estructurales ocupan todo el volumen de la capa FM, su influencia en las propiedades de transporte es similar al efecto de las tensiones.

Si consideramos la variación del *pseudo-gap* en función del espesor de la capa FE (Figura 6.11 (b)), las muestras con BSTO parecen mostrar una reducción de Δ al incrementarse el espesor de la capa FE. Esto es consistente con la existencia de dos regímenes diferentes en el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura (Figura 6.4 (a)). Un valor alto para el *pseudo-gap*, comparado con el valor para el material macizo, estaría indicando la presencia de tensiones o desorden estructural que incrementa la energía del borde de movilidad.

Para el caso de la serie basada en BTO con FE variable, el comportamiento es menos claro. Se observa, en general que la variación de Δ en función del espesor FE es menor que el observado para las muestras con BSTO. Esto es consistente con el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura. De hecho si se observan las pendientes de las curvas a altas temperaturas se ve que son todas bastante similares. En principio, para espesores de BTO de 3 nm a 8 nm pareciera tener un comportamiento sistemático similar al de la serie con BSTO, pero luego para un valor de espesor de 1.5 nm y 10 nm, los valores calculados parecen estar significativamente por debajo del valor del régimen anterior. Esto está indicando muestras “más conductoras” o con menor influencia de los defectos estructurales al tener una diferencia entre la energía

de Fermi (E_F) y el borde de movilidad (E_c) menor a lo observado anteriormente. El origen de este comportamiento puede estar relacionado con el desorden de las superestructuras. De manera similar a lo observado en el análisis de la transición MA (T_p), el valor del *pseudo-gap* para las superredes basadas en BTO estaría más correlacionado con el ancho (FWHM) de las curvas RC.

De la Figura 6.11 se observa que el valor medio de la energía de activación para las muestras con BTO ($\Delta = 0.073 \pm 0.006$ eV) es equivalente a la obtenida para un film “grueso” de LBMO ($\Delta = 0.069 \pm 0.007$ eV). Esto es consistente con la idea de que las tensiones biaxiales inducidas por la diferencia entre los parámetros de red de las capas relajan con la introducción de defectos estructurales en las interfaces. Como se explicó anteriormente, la energía del borde de movilidad, E_c , depende del desorden en la muestra (estructural y magnético) y de las tensiones biaxiales. Los resultados obtenidos validan las hipótesis presentadas anteriormente. Para las muestras con BSTO, incrementar el espesor de la capa FE, da lugar a una relajación de las tensiones biaxiales inducidas por la diferencia entre los parámetros de red del BSTO y el LBMO. Esto reduce el borde de movilidad incrementando la conducción a altas temperaturas e incrementando la temperatura de transición MA. Para las muestras con BTO, el comportamiento es más suave, posiblemente por la localización de los defectos estructurales en las interfaces de la superred y los valores son similares a los obtenidos para un *film* de LBMO con poca presencia de defectos estructurales o de tensiones biaxiales.

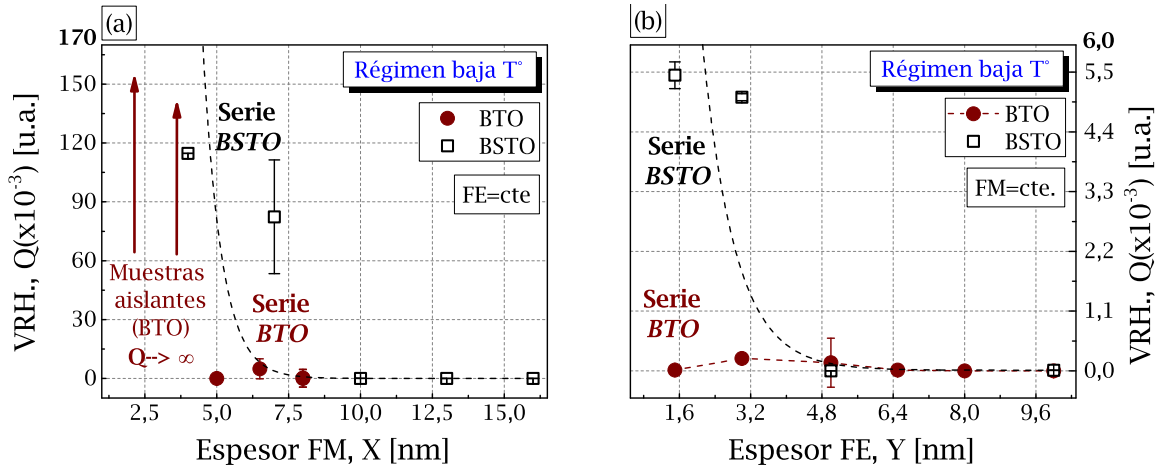


Figura 6.12: Valores de energía, Q , correspondientes al régimen de *variable range hopping* para series variando espaciador FM (a) y FE (b) de BSTO y BTO. La serie de BTO se presenta en círculos rojos llenos, mientras que la serie de BSTO en cuadrados negros vacíos. Notar el cambio de escala en los valores de VRH.

La Figura 6.12 muestra la energía de localización en el régimen de *variable range hopping* (VRH) en función del espesor de las capa FM (izquierda) y FE (derecha) para las dos series de superredes. Para espesores de capa FM menores a 3 nm no se grafican

los valores de la curva de BTO pues dichas muestras resultaron altamente aislantes y saturaron el voltímetro antes de lograr temperaturas de rango VRH. Sin embargo, es altamente probable que dichos valores Q deberían tender a ser muy altos, justamente porque la mayor parte de la regiones en la capa FM se encuentran influenciadas por efectos interfaciales como interdifusión y capa muerta [136, 150], y lógicamente los electrones se encontrarían fuertemente localizados.

Se observa que el comportamiento para la energía de localización en función de tanto el espesor de la capa FM como el espesor de la capa FE, para las dos series de muestras, es consistente con el comportamiento observado para la energía de activación. Las superredes con BSTO muestran variaciones más fuertes y los valores son más elevados que los encontrados para las muestras con BTO. La única diferencia significativa es que la dependencia de Q con el espesor del material FM es más fuerte que la encontrada para la energía de activación. Esto está indicando que posiblemente el régimen de conducción VRH es más sensible a la presencia de tensiones biaxiales en el material que el de activación térmica. La similitud entre los comportamiento de Q y Δ se originan en el mismo fenómeno. El incremento de las tensiones biaxiales y el desorden estructural aumenta la energía del borde de movilidad, reduciendo el volumen de localización en las muestras. Fenológicamente, y de manera simplificada podemos pensar que incrementar el desorden estructural reduce la distancia que pueden saltar los portadores de carga, la densidad de defectos aumenta y los mismos están más cerca. De esta manera el volumen de localización (la energía de VRH) se reduce al incrementar el desorden en la capa FM.

Como ya hemos mencionado, la energía E_c depende del desorden en la muestra (estructural y magnético) y de las tensiones biaxiales. Los resultados obtenidos validan lo observado anteriormente. Para las muestras con BSTO, incrementar el espesor de la capa FM y FE, da lugar a una relajación de las tensiones biaxiales inducidas por la diferencia entre los parámetros de red del BSTO y el LBMO. Esto reduce la energía del borde de movilidad incrementando la conducción a altas temperaturas e incrementando la temperatura de transición MA. El incremento es bastante abrupto y se pueden observar dos valores característicos, en coherencia con lo obtenido del comportamiento de la resistividad en función de la temperatura. Un régimen de espesores pequeños (<5 nm), donde las muestras están tensionadas, y un régimen para espesores mayores (>5 nm) en el cual las propiedades de transporte son similares a las obtenidas para un film grueso, que podemos asociar a muestras en las cuales las tensiones biaxiales se han relajado y la presencia de defectos estructurales es reducida. Esto se discute con más detalle más adelante.

Para las muestras con BTO el comportamiento es más suave, y los valores de la energía de localización a espesores chicos de las capas FM y FE son menores a los valores obtenido para las muestras con BSTO. Consistentemente con la idea de que

las variaciones en las propiedades de transporte se originan por inducción de defectos estructurales localizados en las interfaces de la superred.

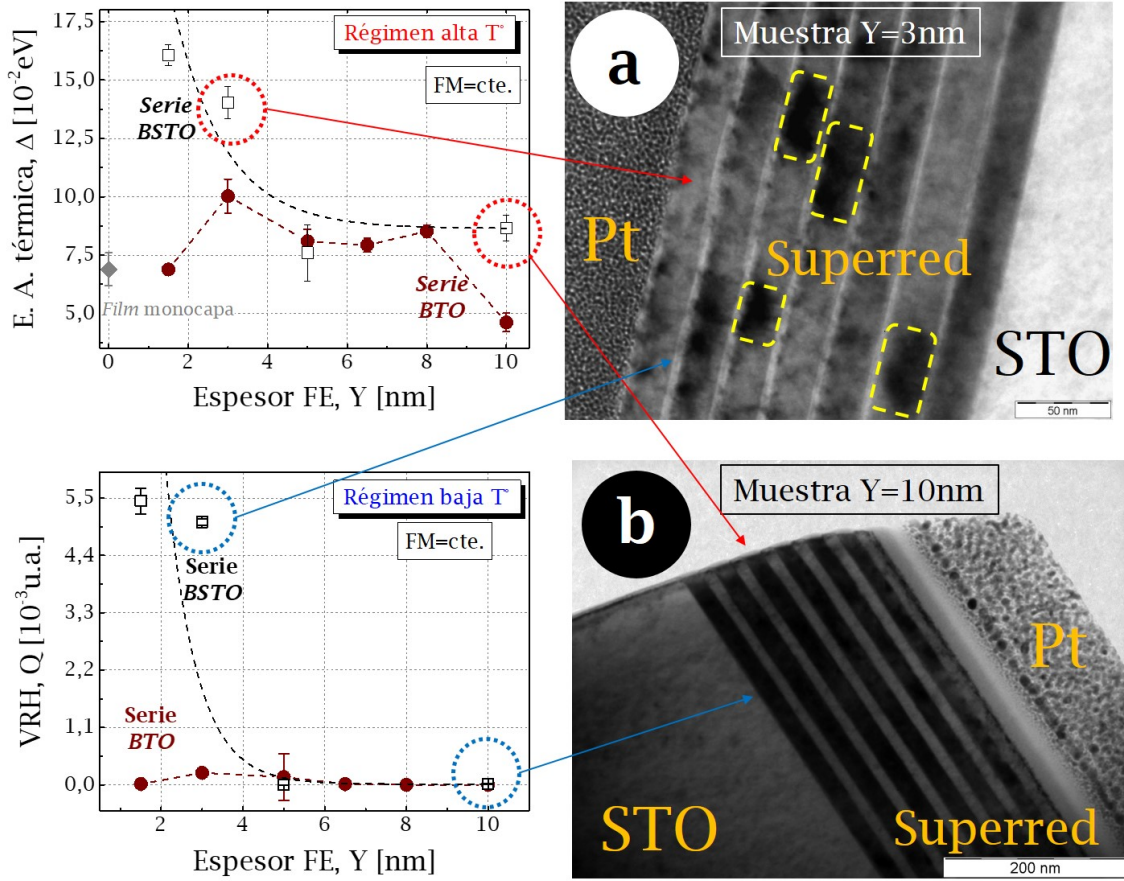


Figura 6.13: Comparación entre las energías de activación (izquierda) de las muestras con imágenes TEM (derecha) para algunas superredes de BSTO.

Para validar el modelo propuesto se analizaron las imágenes de TEM de las multicapas con BSTO para dos espesores de la capa FE. Estas muestras corresponden al régimen con presencia de tensiones biaxiales ($Y = 3$ nm) y un régimen en el cual las tensiones han relajado ($Y = 10$ nm). Se indican la energía de activación y de VRH en función del espesor de la capa FE y se asocian las imágenes TEM con los valores correspondientes en las curvas de la Figura 6.13.

Para la serie de superredes con BSTO, los extremos correspondientes a $Y = 3$ nm e $Y = 10$ nm muestran cambios considerables tanto en los valores de activación térmica (Δ) como los de VRH (Q). Para la muestra de menor espesor de BSTO se observa un mayor valor de la energía de activación y localización, siendo consistente con una marcada presencia de regiones contraste oscuro, algunas de las cuales son resaltadas en rectángulos segmentados. Se cree que dichas zonas de alto contraste pueden ser adjudicadas a propagación de tensiones que incrementaría la localización

de los portadores de carga ¹³. Por su parte, la muestra de mayor espesor, $Y = 10$ nm, presenta interfaces más definidas y homogéneas que la muestra de 3 nm, con casi nula presencia de cambios en el contraste, estos datos coinciden con bajos valores de energía de activación y V.R.H en comparación con la muestra de poco espesor FE, lo cual sugiere una baja localización electrónica tanto a altas como bajas temperaturas. Esto es consistente con la idea de que este régimen corresponde a muestras en las cuales las tensiones biaxiales han relajado.

En base al análisis realizado, se estudiará la dependencia de la energía de activación y la energía de VRH en función de las deformaciones en las superredes y el ancho de pico de las curvas de hamacado para las dos series de muestras. La Figura 6.14 muestra la dependencia de la energía de activación en el régimen de altas temperaturas ($T > T_p$) para las dos series de muestras, variando el espesor de la capa FM y capa FE. La energía de activación a altas temperaturas, dada por el *pseudo-gap* da una idea de la localización de los portadores de carga para $T > T_p$. Por otro lado, la energía de activación en el régimen de salto de rango variable, da una idea de la localización de los portadores de carga a bajas temperaturas ($T \ll T_p$).

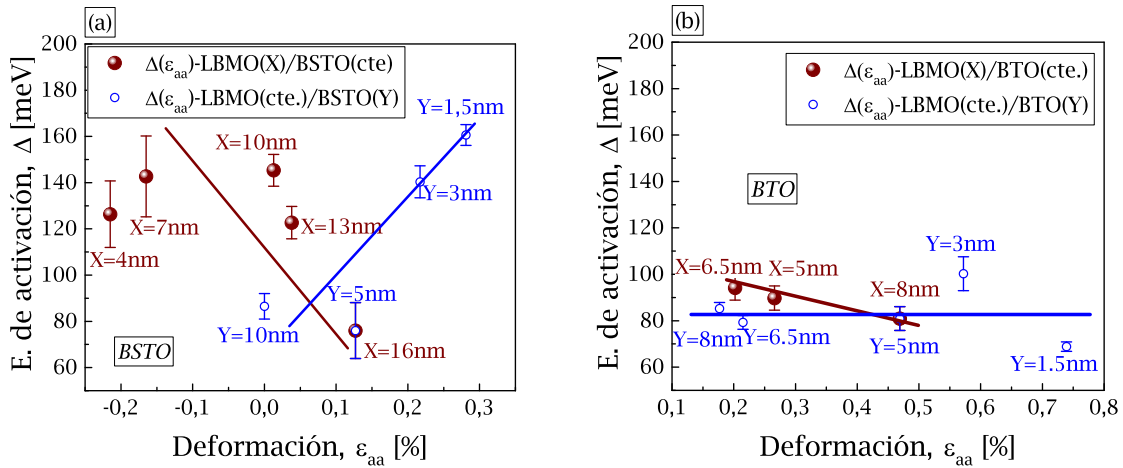


Figura 6.14: Energía de activación en el régimen de altas temperaturas ($T > T_p$) para las superredes con BSTO (a) y con BTO (b), variando el espesor de la capa ferromagnética (X) y la capa ferroeléctrica (Y). Las líneas son guías para los ojos.

Al igual que se observó con la temperatura de transición MA, para las superredes con BSTO (Figura 6.14 (a)), en la energía de activación se observa una dependencia lineal con las deformaciones en la muestra. Como se dijo anteriormente, es posible que este efecto sea una combinación de los efectos de tamaño junto con el decrecimiento de las tensiones compresivas (relajación) por el incremento de volumen de capa. Para pequeñas deformaciones el sistema presenta una energía de activación pequeña,

¹³Los cambios de contraste en TEM pueden ser resultados de cambios en Z, cortes inhomogeneos por FIB y/o cambios de densidades producto de tensiones o concentraciones inhomogeneas del compuesto depositado. En el caso de tensiones el efecto Jahn-Teller incrementaría la localización electrónica.

del orden de 0.15 eV, que se incrementa a medida que las deformaciones crecen hasta valores de $\sim 0.25\%$. Esto es consistente con los resultados anteriores que indican que las tensiones compresivas en las muestras inducen un comportamiento “más aislante”, modificando el borde de movilidad y necesitando una mayor energía para deslocalizar los portadores de carga. Para las muestras variando el espesor FE (BSTO) no se logró observar una sistemática debido al poco rango posible de medición de temperaturas por encima de la T_p , por lo cual no se aprecia una correlación clara. Como es habitual, el comportamiento de la energía de activación en función de las deformaciones para las superredes con BTO, Figura 6.14 (b), no parece tener una correlación clara como en el caso de las superredes con BSTO. El incremento al decrecer el espesor de la capa FM se puede deber a efectos de tamaño, como se ha observado anteriormente. Al variar el espesor de la capa FE no hay una correlación evidente con las deformaciones, esperándose que para éstas la dependencia radique en el desorden. Los valores de la energía de activación en función de la deformación en las superredes con BTO al variar el espesor de la capa ferromagnética son bajos, consistente con muestras menos localizadas.

La Figura 6.15 presenta la energía de activación en el régimen de activación térmica en función de FWHM para las muestras con BSTO y BTO. La dependencia de la energía de activación en función del ancho de la curva de hamacado, para las superredes con BSTO, no presenta ninguna correlación evidente entre estas dos variables, ni para el espesor FM ni para el FE. De hecho, hay muestras en las cuales ocurren variaciones grandes de la energía de activación para los mismos valores de FWHM. Esto estaría validando el hecho de que las propiedades de transporte en las superredes con BSTO estarían dominadas por las tensiones en el material. Estos resultados son consistentes con los obtenidos al analizar la dependencia de las tensiones en el material y los efectos de tamaño con la transición MA para las superredes, con una salvedad. Se observa una mayor dispersión de los puntos, lo que es consistente con el hecho de que el cálculo de la energía de activación tiene una incertidumbre mayor que la determinación de la temperatura del transición MA. El cálculo de la energía de activación involucra la determinación de una derivada y el rango del ajuste es limitado, sobre todo para las muestras que presentan la transición MA a altas temperaturas.

Para las superredes con BTO (Figura 6.15 (b)), al variar el espesor de la capa FE y manteniendo constante el espesor de la capa FM, se observa una correlación entre la energía de activación (Δ) y el ancho del pico de las curvas de hamacado. Se observa cómo incrementar el valor FWHM aumenta la energía de activación, indicando la necesidad de una mayor energía para deslocalizar los portadores de carga a temperaturas mayores a la temperatura de transición MA. Esto es consistente con la idea de que el incremento del desorden incrementa la energía correspondiente al borde de movilidad. Cuando modificamos el espesor de la capa FM, manteniendo constante el espesor FE, el comportamiento es menos claro. Como ya se dijo en varias oportunidades, los efectos

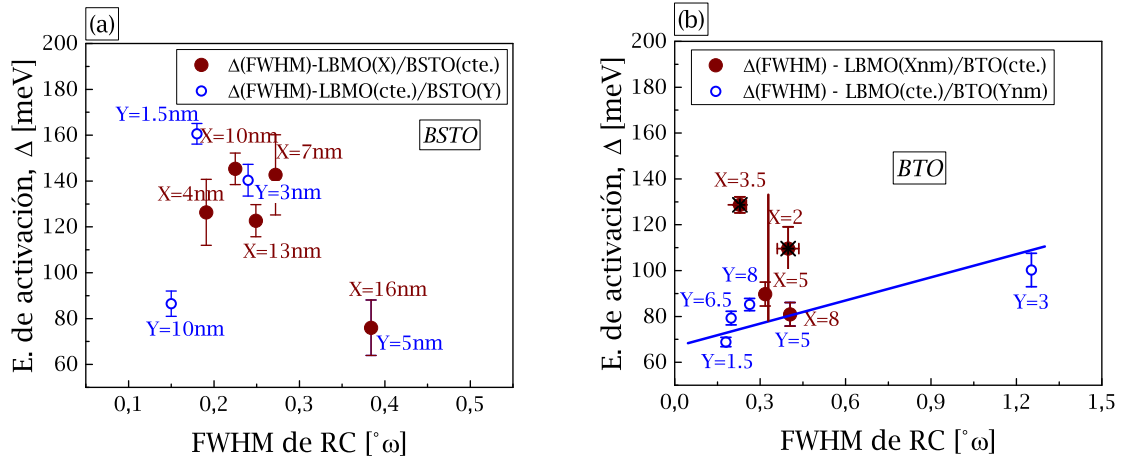


Figura 6.15: Energías de activación en el régimen de activación térmica en función de FWHM para las muestras con BSTO (izquierda) y BTO (derecha), variando el espesor de la capa ferromagnética. Las líneas sirven de guías para los ojos. Notar el cambio de escala de la ordenada entre (a) y (b).

de tamaño son dominantes en estas muestras y el incrementar el espesor de la capa FM incrementa la conducción en la muestra, reduciendo la energía de activación a altas temperaturas, sin variaciones significativas del valor de FWHM.

Es de esperar que la localización de los portadores de carga a bajas temperaturas, siga un patrón equivalente a la localización de los portadores de carga a altas temperaturas. Para analizar este fenómeno se estudió la energía del régimen de VRH en función de las deformaciones para las superredas con BSTO y BTO, variando los espesores de la capa FM y la capa FE (6.16).

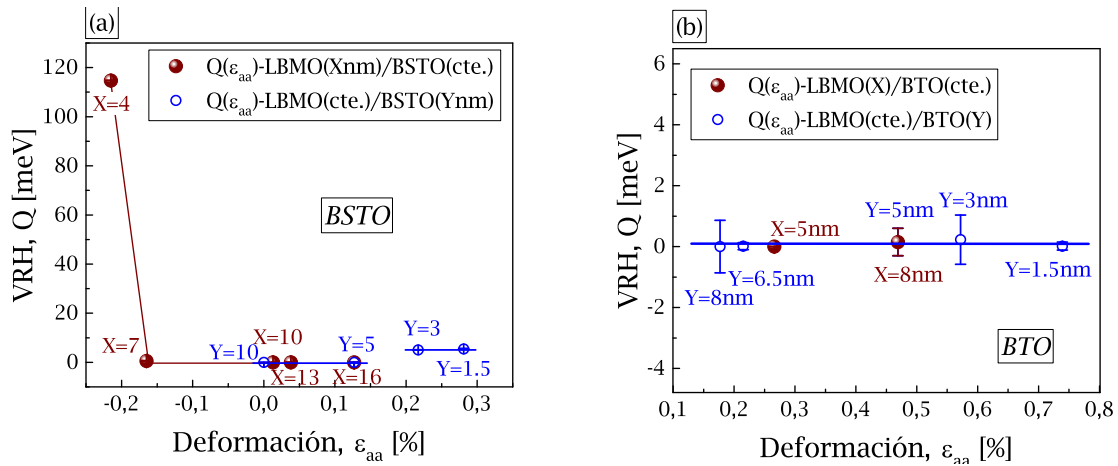


Figura 6.16: Energía en régimen de *variable range hopping* en función de las deformaciones para las superredas con BSTO (a) y BTO (b), variando los espesores de la capa ferromagnética y la capa ferroeléctrica. Las líneas son guías para los ojos. Notar el cambio de escala de la ordenada entre (a) y (b).

En las muestras con BSTO, el comportamiento de la energía en el régimen de

salto con rango variable presenta un comportamiento similar al observado para las dependencia de la energía de activación en función de la deformación en las mismas superredes. Cuando se varía el espesor de capa FM, se observa un abrupto incremento de la energía de localización de VRH por sobre una tensión compresiva de 0.2 %. Este comportamiento se atribuye nuevamente a los efectos de tamaño, puesto que un espesor de 4 nm presenta una influencia considerable de los efectos de interfase, volviendo al material más “aislante”, y los portadores de carga se localizan. Esto se refleja en la energía de activación a bajas temperaturas. Al variar el espesor del material FE, la dependencia no está clara, se observa en general que la energía de activación aumenta ligeramente al incrementarse las tensiones biaxiales.

Para las superredes con BTO al variar el espesor de la capa FM no se logra observar ninguna sistemática, por un lado porque no se pudo medir el VRH de las muestras más aislantes (saturaron nanovoltímetro) y por otro lado porque la dependencia fuerte en esta serie se espera que sea con los efectos de tamaño. Las muestras presentan un bajo nivel de localización comparadas con las superredes con BSTO, de espesor equivalente. Cuando se varía el espesor de la capa FE, la energía en el régimen de VRH permanece invariante dentro de la incerteza experimental. Esto, como ya se dijo para otras gráficas en función de la deformación, ocurre porque la dependencia de las propiedades de transporte en las superredes de BTO es principalmente dominada por el desorden. Efectivamente, a continuación se analizará la dependencia de la energía para el régimen de VRH, con el ancho de pico de la curva de hamacado y se verificará que presenta una mejor correlación.

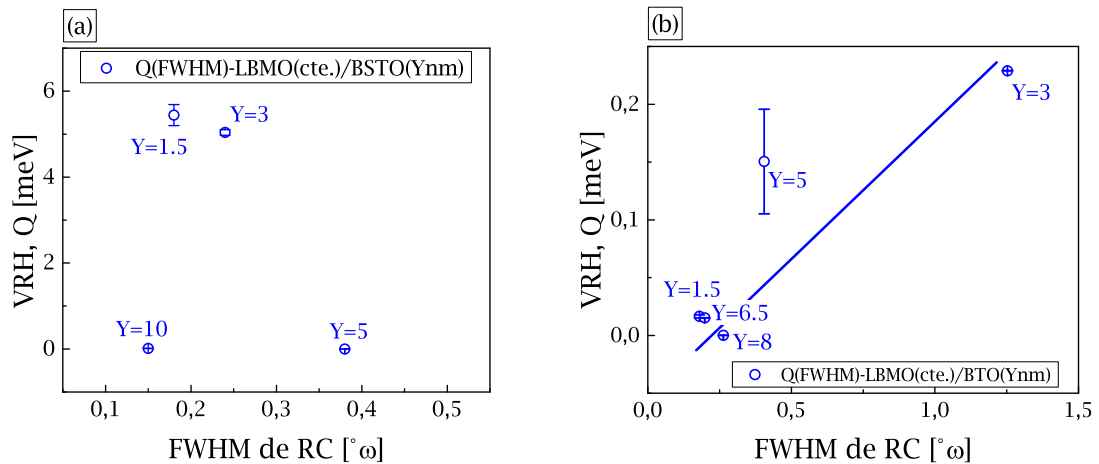


Figura 6.17: Energía del régimen de *variable range hopping* en función de los anchos de pico (FWHM) para las superredes con BSTO (a) y BTO (b), variando los espesores de la capa ferroeléctrica. Las líneas son guías para los ojos. Notar el cambio de escala entre los gráficos (a) y (b).

La Figura 6.17 presenta la energía de activación en el régimen de salto de rango variable (VRH) en función de FWHM para las muestras con BSTO y BTO. Para

las superredes con BSTO, al igual que la energía de activación a altas temperaturas, no parece haber una dependencia clara de Q con el ancho de pico en las curvas de hamacado. Recordemos que el rango de variación de FWHM para estas muestras es de 0.15° a 0.38° , mientras que para las superredes con BTO, el FWHM varía entre 0.2° hasta 1.25° , indicando claramente una mayor presencia de desorden estructural en estas últimas. Como se discutió en el Capítulo 4, donde se analizaron las propiedades estructurales de las superredes, es notable el incremento del desorden estructural que se da para la muestra con espesor de 3 nm de la capa de BTO, para la cual FWHM prácticamente se triplica respecto a las otras muestras. Sin embargo, su comportamiento desde el punto de vista del transporte y su correlación con el desorden es consistente con las otras muestras, reforzando el concepto de que este valor alto del desorden tiene un origen físico real y no se trata de un artefacto experimental o una muestra con problemas de fabricación. Este incremento abrupto del desorden estructural cuando pasamos de un espesor de 1.5 nm a 3 nm podría estar indicando que el espesor crítico para la relajación de tensiones en este sistema sería alrededor de 3 nm. Sin embargo, este valor parece ser demasiado alto para la gran diferencia entre los parámetros de red de las capas FM y FE. Sobre todo comparado con el valor de 5 nm para las muestras con BSTO.

Al variar el espesor de la capa ferroeléctrica, manteniendo constante el espesor de la capa ferromagnética, las muestras con BTO parecen mostrar una dependencia lineal entre la energía de activación en el régimen de VRH con el ancho de las curvas de hamacado. Se observa cómo incrementar el desorden incrementa la energía necesaria para deslocalizar los portadores de carga en el régimen de bajas temperaturas ($T \ll T_p$). El efecto es más significativo que lo observado para la evolución de la temperatura de transición MA en función del FWHM, la cual era una dependencia más suave. Esta diferencia puede deberse a que a bajas temperaturas, la distancia característica dada por el volumen de localización sea mayor al espesor de las capas FM, de esta manera los portadores de carga son más sensibles a los fenómenos de interfase, donde está localizado el desorden estructural.

En resumen, podemos decir que el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura y el análisis de sus parámetros característicos son consistentes con el modelo en el cual las superredes con BSTO presentan un efecto dominante de las tensiones biaxiales. Estas modifican las propiedades de transporte, variando la competencia entre las distintas interacciones magnéticas presentes en el sistema, favoreciendo la localización de los portadores de carga en los regímenes de conducción, tanto para altas como bajas temperaturas. De la misma manera, para las superredes con BTO, el efecto dominante parece ser el desorden estructural concentrado en las interfases de las muestras. Incrementar el desorden estructural incrementa la energía del borde de movilidad en la estructura de bandas de las muestras, incrementando el “carácter

aislante” de la misma. El desorden estructural disminuye la densidad de portadores de carga a altas temperaturas e incrementa su localización a bajas temperaturas.

6.3. Resistividad dependiente del campo magnético

A continuación enfocamos nuestro análisis en los cambios resistivos cuando se aplica un campo magnético externo. Como sabemos, por lo expuesto en la teoría del doble intercambio (Sección 2.4), un campo magnético inducirá un ordenamiento de los orbitales del Mn, dejándolos paralelos y favoreciendo el salto de los portadores de carga (electrones) desde los iones Mn^{+3} a los iones Mn^{+4} a través del ion oxígeno. Por tanto, la aplicación del campo magnético, \vec{H} , indefectiblemente afectará sus propiedades de transporte eléctrico, particularmente disminuyendo la resistividad del material en este tipo de compuestos.

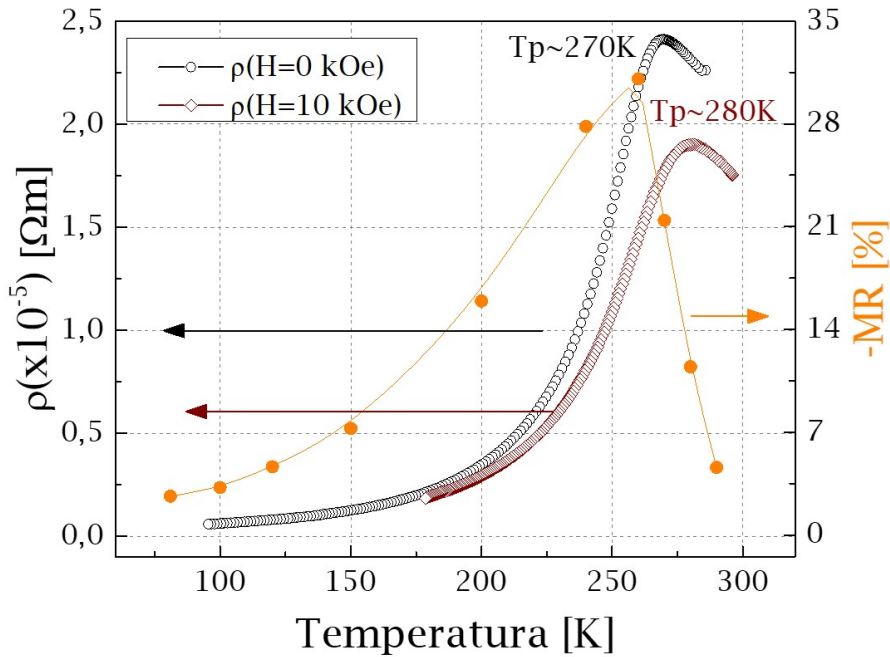


Figura 6.18: Resistividad en función de la temperatura con $H = 10 \text{ kOe}$ de campo (rombos marrones) y sin campo (círculos negros) aplicado y magnetorresistencia, MR, a 10 kOe (círculos naranjas). La magnetorresistencia corresponde al cambio resistivo de la muestra cuando se aplica campo magnético, $MR = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$. La muestra estudiada corresponde a LB-MO16nm/BSTO3nm, correspondiente a un sistema con comportamiento tipo *bulk*. Las líneas representan una guía para los ojos.

La Figura 6.18 muestra curvas de resistividad sin campo magnético aplicado, $\rho(H \approx 0) \text{ Oe}$, con campo aplicado, $\rho(H = 10 \text{ kOe})$, y la magnetorresistencia en función de temperatura. Se observa que efectivamente la resistividad disminuye al aplicar un campo externo. A su vez, se observa también que ocurre un corrimiento de T_p hacia tempe-

raturas más elevadas, puesto que el campo facilita el orden magnético, y por tanto, la correlación entre T_p y T_C implica que se producirá un comportamiento magnético-metálico a mayores temperaturas. Adicionalmente, se aprecia un ligero incremento en el ancho de la transición M-A, sumado a que el decrecimiento de la temperatura provoca que la resistividad a campo cero decaiga más rápido que la resistividad con campo, puesto que a medida que disminuye la temperatura el material se ordena espontáneamente acercándose a los valores de resistividad de la curvas con campo magnético aplicado.

6.3.1. Resistividad en función del campo magnético a temperatura fija

Los efectos del campo magnético sobre las propiedades de transporte pueden ser estudiados realizando barridos de campo a una temperatura fija. La máxima diferencia resistiva en el cambio de resistencia con campo aplicado, tal como se aprecia en 6.18, se logra usualmente cerca de T_p . Para cuantificar estas diferencias entre resistividades con y sin campo se introduce el concepto de “magnetorresistencia”. La magnetorresistencia cuantifica la diferencia de resistividad, al aplicar campo magnético, para una misma temperatura y se puede definir como sigue:

$$MR[\%] = \frac{\rho(H) - \rho(H = 0)}{\rho(H = 0)} \times 100 \quad (6.7)$$

El signo de MR para las manganitas es negativo, pues la aplicación de campo magnético disminuye la resistividad, es decir, $\rho(H) < \rho(H = 0)$ y por tanto $MR < 0$. El valor de MR se puede obtener de aplicar la Ecuación (6.7) para las curvas de resistividad con ($\rho(H = 10 \text{ kOe})$) y sin campo magnético ($\rho(H = 0)$) aplicado (a una misma temperatura) o simplemente de realizar barridos de resistividad en función de campo a temperatura constante.

En la Figura 6.19 se grafica la magnetorresistencia (MR) obtenida de barridos de campo magnético a temperatura constante. Los barridos se hicieron desde aproximadamente 0 Oe hasta 90 kOe. Tal como ocurre para la Figura 6.18, aquí en la Figura 6.19 la MR logra su máximo para $T \lesssim T_p$, en $T = 240 \text{ K}$. Para la Figura 6.19 se observa que para temperaturas altas ($T > T_p$) la resistividad decrece lentamente a campos muy bajos (menores a 3 kOe) y se incrementa rápidamente para comenzar a saturar para campos muy altos (ceranos a 90 kOe). Las curvas presentan un pequeño grado de concavidad hacia abajo, similar a una curva cuadrática o parábola negativa. Esta concavidad hacia abajo se puede adjudicar a que se necesita mucha energía para pasar de un material sin orden magnético y de comportamiento tipo aislante a un material magnético y metálico, y está asociado a una dependencia paramagnética de

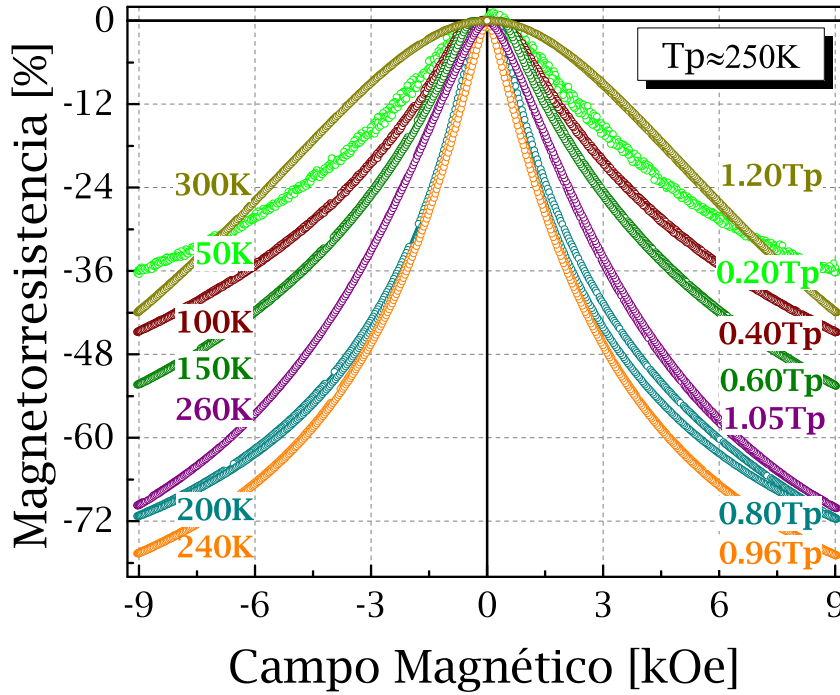


Figura 6.19: Curvas típicas de magnetorresistencia en función del campo magnético externo aplicado, cada una a diferente temperatura, para la superred [LBMO8nm/BTO8nm].

la magnetización.

Para $T < T_p$ el material ya se encuentra en un estado de orden magnético, y fácilmente la aplicación de un campo magnético incrementa el orden magnético del sistema. A valores de campo relativamente bajo (entre 3 y 30 kOe) la resistividad disminuye dramáticamente (debido a la disminución resistiva con el ordenamiento magnético, de acuerdo al mecanismo de doble intercambio), para luego bajar el ritmo de decrecimiento para altos campos, en donde el material ya se encuentra bastante ordenado. Este comportamiento resulta en una curva con concavidad hacia arriba (convexo). La dependencia de MR con el campo magnético en este rango de temperatura es el reflejo de la dependencia en campo de los ciclos ferromagnéticos de la superred.

Tal como se muestra en la Figura 6.19 las curvas de MR en manganitas comienzan a saturar sus valores de magnetorresistencia a campos muy altos (>90 kOe), mientras que la magnetización satura a campos relativamente bajos (M_s se logra $\sim 10-20$ kOe) como se mostró en el Capítulo 5. Las propiedades magnetorresistivas se estiman que pueden seguir variando para campos hasta por lo menos un orden de magnitud superior al campo necesario para saturar las propiedades magnéticas. Esto se debe a que, pese a que prácticamente la totalidad de la capa FM se ordena a campos relativamente bajos, existen zonas de mayor desorden (como bordes de grano) en donde la magnetización continúa alineándose con el campo magnético al incrementar el mismo. La

magnetización es una medida volumétrica con poca influencia de estas zonas que son relativamente pequeñas en volumen. Sin embargo, la resistividad es particularmente sensible a este tipo de defectos que se suman en serie, con la resistividad “*bulk*” de la capa FM.

El hecho de que para altas temperaturas ($T > T_p$) se requieran campos tan altos para saturar las curvas de MR podría también explicarse por el “modelo de dos bandas” para el transporte de cargas en un semi-metal sometido a altos campos [53]. Aquí, se explica que si la concentración de electrones y huecos no son iguales, la magnetorresistencia saturará a un valor independiente del campo¹⁴, mientras que si las concentraciones son iguales la MR se incrementará proporcionalmente a B^2 , sin saturar¹⁵.

6.3.2. MR(H) para distintas temperaturas y espesores de la superred

En el análisis de magnetorresistencia en función de campo, se observaron comportamientos que resultaron de gran interés, especialmente desde el punto de vista de aplicaciones tecnológicas concretas como MRAMs, sensores de temperatura, etc. Estos se manifiestan al profundizar el estudio de la dependencia de la magnetorresistencia en función de la temperatura y los espesores de las capas en las superredes.

En la Figura 6.20 podemos observar que controlando el espesor del espaciador no-magnético en la serie de BSTO se puede “ajustar” la magnitud de la respuesta magnetorresistiva a una determinada temperatura. Sin embargo, la MR depende fuertemente de la temperatura, y una muestra que presenta un valor alto de MR a una dada temperatura puede presentar un valor bajo a otra temperatura. Esto hace necesario ajustar cuidadosamente el espesor de las capas en la superred, según el rango en el cual se desea la máxima sensibilidad al campo magnético. Estos hechos indican que los efectos de interfase¹⁶ y principalmente el campo de tensiones [123, 148], afectan las propiedades de magneto-transporte en las superredes. A bajas temperaturas, la Figura 6.20 (a.iii), las tensiones inducidas por el sustrato afectan las capas magnéticas y a las capas de bajo espesor FE. Para la muestra de bajo espesor FE esta tensión se mantendría incluso a bajas temperaturas, reduciendo el orden espontáneo introducido al decrecer la energía térmica. De este modo, la aplicación de un campo magnético produce un gran cambio resistivo al ordenar magnéticamente la capa. Esto se traduce como una gran MR a bajas temperaturas.

De hecho un criterio que se puede utilizar para evaluar la influencia del desorden

¹⁴Saturará a un valor dependiente de la concentración de electrones y huecos, $\frac{n^2\rho_e + p^2\rho_h}{(n-p)^2}$.

¹⁵ $\vec{B} = \mu_0\vec{H}$

¹⁶Tales como interdifusión, hibridación, rugosidad, etc.

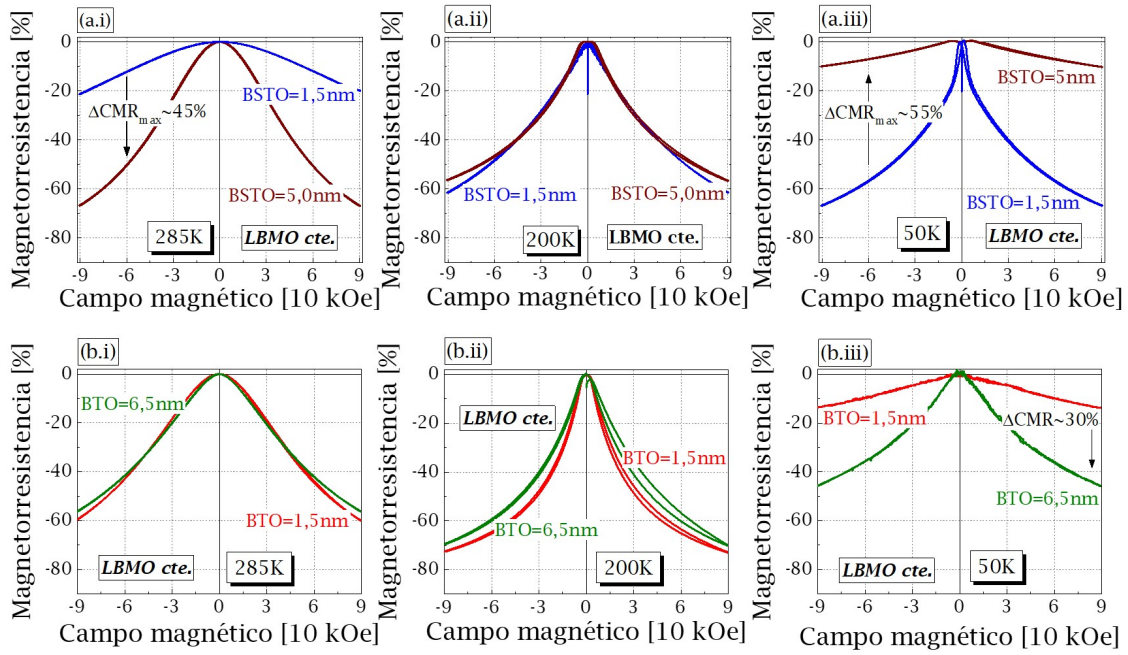


Figura 6.20: MR en función de campo para distintas muestras a 3 temperaturas fijas: 285, 200 y 50 K. En (a)s se presentan curvas típicas correspondientes a la serie LBMO/BSTO y en (b)s curvas típicas correspondientes a la serie LBMO/BTO, ambas para espesor ferroeléctrico variable.

estructural y la presencia de tensiones en una muestra es el cociente entre la magnetorresistencia a bajas temperaturas en relación al máximo de la magnetorresistencia (se estudiará en las Figuras 6.24 y 6.25), generalmente alrededor de la temperatura de transición MA. Cuanto más desordenado esté un sistema, más grande será este cociente al disminuir la MR a bajas temperaturas. La aplicación de este criterio da resultados consistentes con los obtenidos al analizar las propiedades de transporte y sus parámetros característicos para diferentes espesores de la capas FM y FE.

En el caso de altas temperaturas, Figura 6.20 (a.i), asociamos la depresión del valor de magnetorresistencia de la muestra de bajo espesor FE (BTO=1.5 nm) a que la muestra se encuentra por arriba de su temperatura de transición metal-aislante (T_p) y de orden magnético (T_C). A 285 K la muestra de mayor espesor se encuentra mucho más cerca de la transición magnética y el campo logra ordenar más eficientemente los momentos magnéticos de la muestra, dando lugar a un mayor valor de MR. La diferencia en las temperaturas de transición MA, T_p , en estas muestras se asocian a la influencia de las tensiones biaxiales presentes en la superred. En el caso de temperaturas intermedias, 6.20 (a.ii), ambas curvas poseen valores de MR similares, pues ambas muestras tienen estados magnéticos similares, y resulta lógico que posean las mismas propiedades resistivas frente a la aplicación de un campo magnético externo¹⁷.

¹⁷Tanto en (a1) como en (a3) la MR máxima alcanza valores de 68%, por tanto demostrando que en ambos casos las capas magnéticas tienen igual capacidad de orden magnético, simplemente se encuentran desfasados sus ordenamientos c/r a la temperatura debido a las tensiones.

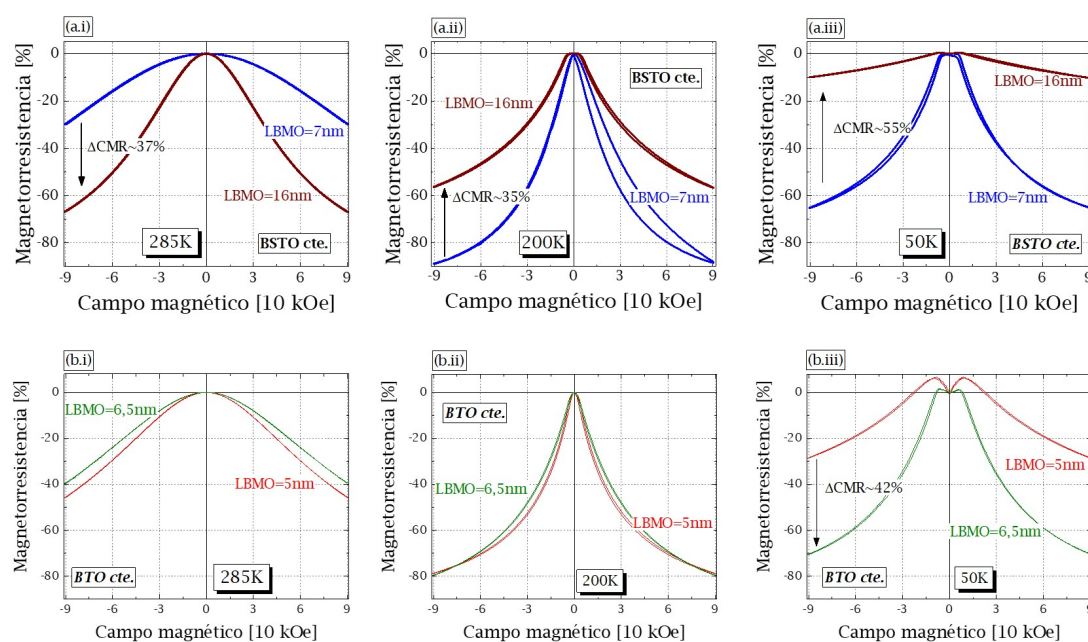


Figura 6.21: MR en función de campo para distintas muestras a 3 temperaturas fijas: 285, 200 y 50 K. En (a)s se presentan curvas típicas correspondientes a la serie LBMO/BSTO y en (b)s curvas típicas correspondientes a la serie LBMO/BTO, ambas para espesor ferromagnético variable.

En las Figuras de las superredes con BTO variable, 6.20 (b.i-b.iii), el comportamiento de ambas muestras en el régimen de altas temperaturas y temperaturas intermedias es similar. De la Figura 6.4 (d), se observa que todas las muestras poseen T_p similares y por tanto al campo magnético se espera que sea similar, independiente del espesor de capa FE. Sin embargo, a bajas temperaturas sí se observa una diferencia en el comportamiento. Al ir ordenándose el material, la presencia de defectos estructurales afecta la conducción en las capas ferromagnéticas. Es razonable suponer que la influencia del desorden estructural cobre importancia una vez que sea suprimido el desorden magnético. El desorden localiza los portadores de carga en determinados volúmenes magnéticos más ordenados, siendo necesario el salto a otro volumen de localización para que se produzca la conducción (VRH). Zonas frustradas magnéticamente, como los bordes de grano, podrían constituir barreras entre las zonas más conductoras (granos). El campo magnético ordenaría el sistema, reduciendo el coste energético, y por tanto, brindando un cambio magnetorresistivo. Como se mencionó anteriormente, la existencia de estas zonas “frustradas” por la presencia del desorden estructural, da lugar a un valor importante de magnetorresistencia a bajas temperaturas y el valor de la magnetorresistencia se incrementa al aumentar el desorden en la muestra.

En la Figura 6.21 se presentan curvas de MR en función de campo para distintas temperaturas fijas; 285, 200 y 50 K para distintas muestras variando el espesor de capa FM en series de muestra en base BSTO y BTO. El análisis de estas curvas es muy similar al realizado en la Figura 6.20, aunque en este caso hay que considerar que las muestras

de espesores pequeños (<5 nm) de capa magnética también se encontrarán influenciadas por los efectos de tamaño interfaciales. Nuevamente, entre las curvas de 7 y 16 nm de capa magnética, en la Figura 6.21 (a.i-a.iii), se observan distintos comportamientos cualitativos y cuantitativos de MR porque una muestra presenta una transición MA alta (muestra 16 nm) y un menor grado de desorden que la otra a bajas temperaturas. Ambas características inciden directamente en la dificultad que experimenta el campo para ordenar el sistema. A altas temperaturas (285 K) el campo no ordena fácilmente los momentos magnéticos de la muestra que posee T_p baja (7 nm) pues le resulta difícil orientarlos en el régimen paramagnético, a diferencia de la muestra de 16 nm que tiene una T_p cerca de esta temperatura. A bajas temperaturas, por el contrario, el material de la muestra de 16 nm ya se encuentra casi completamente ordenado por lo cual la variación resistiva inducida por campo es mínima, mientras que la muestra de 7 nm ha resistido al ordenamiento de los momentos magnéticos inducido por temperatura, por lo cual tiene una amplia capacidad para ordenarse bajo la influencia de un campo magnético externo. En el caso de las Figuras 6.21, (b.i-b.iii), ambas muestras presentan T_p s similares, por lo cual no se evidencia una gran diferencia de MR en (b.i) como ocurre para (a.i), sin embargo, a bajas temperaturas (b.iii) la diferencia del desorden estructural y localización entre ambas muestras se hace más evidente. De este modo una de las muestras tendrá una mayor capacidad de ordenarse con el campo que la otra, y por lo tanto, provocando que ambas muestras difieran en magnitud magnetorresistiva.

6.3.3. CMR en función de temperatura y espesor

Para estudiar la dependencia de la magnetorresistencia con la temperatura se analiza la magnetorresistencia máxima. Se puede definir, para nuestro caso (y en un contexto de facilitar el análisis), la CMR (*Colossal Magnetoresistance*) como la magnetorresistencia al campo máximo medido¹⁸, es decir, $CMR = MR(H = 90 \text{ kOe})$. De esta manera se podrá estudiar su dependencia con la temperatura y espesor.

Comenzamos estudiando la dependencia de las curvas de CMR obtenidas de los barridos con campo para distintas temperaturas, es decir, trazamos curvas $CMR(T)$ y comparamos su comportamiento (cualitativo) respecto del de $\rho(T)$ para las mismas muestras. En la Figura 6.22 se presentan curvas de CMR y resistividad en función de la temperatura para las series de BSTO (Figura superior, (a)) y para BTO (Figura inferior, (b)), variando el espesor de capa FM. Se puede observar que los máximos de CMR se desplazan sistemáticamente a temperaturas ligeramente menores a la temperatura de transición MA. Esto se debe a que las máximas variaciones en resistividad con el campo se logran en un rango de valores cercanos pero ligeramente inferiores a

¹⁸Cabe destacar, sin embargo, que la MR y CMR en realidad son conceptos indistintos, en donde la CMR se utiliza para destacar la MR en este tipo de sistemas, en particular para las manganitas y el gran cambio magnetorresistivo que reportan.

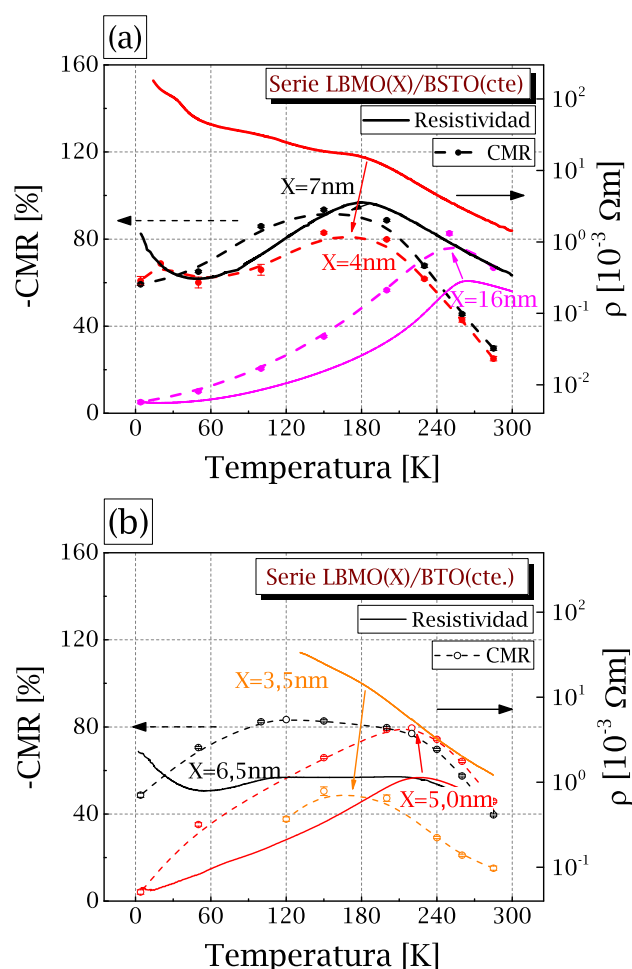


Figura 6.22: Curvas de CMR (curvas segmentadas) y resistividad (curvas continuas) en función de temperatura, correspondientes a las series de superredes con BSTO (a) y con BTO (b). Se presentan las multicapas variando espesor FM y se correlacionan los comportamientos de CMR y resistividad.

T_p . Las curvas de CMR en función de temperatura no necesariamente siguen el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura. De hecho, las curvas CMR que mejor se asemejan al comportamiento resistivo constituyen dichas muestras de T_p s más altas y que presentan una reducida influencia de las tensiones o el desorden estructural en las interfases. Las muestras aislantes, por ejemplo, a pesar de no presentar un máximo que indique la transición MA, sí demuestran un máximo de CMR, usualmente cercano a un máximo local o “pseudo-transición” de la curva de resistividad. Esto estaría indicando que el material FM no ha perdido totalmente sus propiedades magnéticas, sino que se encuentra fuertemente afectado por la presencia de las tensiones o defectos estructurales, y posiblemente existiendo zonas in-homogéneas híbridas dentro de la muestra. Como se puede apreciar de las curvas de resistividad, las muestras que presentan alta influencia de la localización de portadores a bajas temperaturas (“colas en incremento”), y una alta energía de localización por VRH, no permiten que el sistema se ordene adecuadamente a pesar de la influencia de la temperatura, permitiendo

que el campo logre ordenar significativamente al sistema a bajas temperaturas y por tanto manteniendo altos valores de MR incluso muy por debajo de la temperatura del máximo en CMR. Este efecto se hace dominante para bajos espesores de capa FM en el BSTO (4 nm y 7 nm) y también para bajos espesores FM de BTO (3.5 nm) debido al incremento proporcional de la importancia de los efectos de tamaño que ya se han discutido.

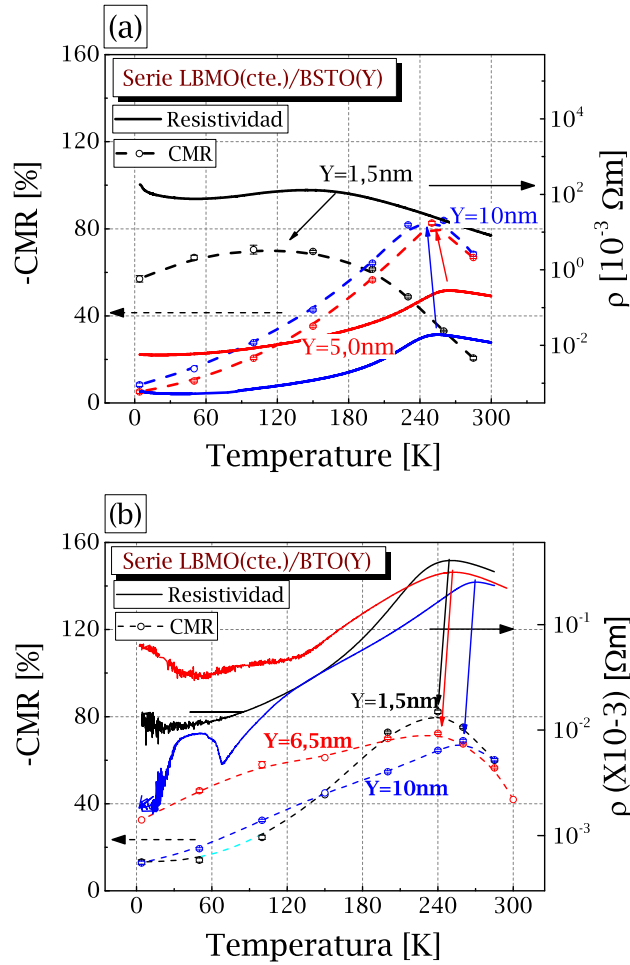


Figura 6.23: Curvas de CMR (curvas segmentadas) y resistividad (curvas continuas) en función de temperatura, correspondientes a las series de superredes con BSTO (a) y con BTO (b). Se presentan las multicapas variando espesor FE y se correlacionan los comportamientos de CMR y resistividad.

En la Figura 6.23 se presentan curvas de CMR y resistividad en función de la temperatura para las series de BSTO (Figura superior) y para BTO (Figura inferior), variando el espesor de capa FE. Al igual que en la serie variando la capa FM, se aprecia que los máximos de CMR se encuentran desplazados a temperaturas menores respecto a las temperaturas de transición MA de las curvas de resistividad. También se aprecia que las curvas de mayor resistencias y con mayor presencia de localización a bajas temperaturas (1.5 nm para BSTO y 6.5 nm para BTO) se corresponden con valores de CMR altos a bajas temperaturas. En la serie de BTO nuevamente la influencia de

los máximos locales en las curvas de resistividad son consistentes con variaciones en la tendencia de decrecimiento de la CMR, observándose una insinuación de un segundo máximo a bajas temperaturas, tal como se puede observar en la muestra de 6.5 nm de BTO, Figura 6.23 (b). Esto estaría indicando que la influencia del desorden estructural es muy importante y compite con el ordenamiento magnético de la muestra.

Adicionalmente, y en general, se puede apreciar que para las curvas de CMR con el máximo de CMR a temperaturas altas (~ 260 K) que cuando la temperatura tiende a cero la CMR converge a valores pequeños. Las curvas que, por el contrario, poseen máximos a temperaturas menores (~ 150 K), convergen para $T = 0$ K a valores a CMRs considerablemente mayores, logrando diferencias de hasta 55 % respecto a las curvas con máximo de CMR alto. Nuevamente esto es consistente con el criterio remarcado anteriormente en el cual se establece que el valor de la magnetorresistencia a bajas temperaturas es un indicador que permite evaluar la influencia de las tensiones o el desorden estructural en las muestras. Las curvas que presentan valores altos de CMR a temperaturas bajas llegarían a éstas con una porción significativa de material desordenado y con mayor capacidad de ordenarse con el campo magnético. En este sentido el comportamiento de las curvas de CMR en función de la temperatura muestran el orden interno del material magnético. Finalmente destacar que el máximo de CMR para muestras de menor espesor de capa FM ocurre para temperaturas bajas (~ 150 K) debido a la mayor influencia de los efectos de tamaño (muestras de 4 nm y 7 nm de BSTO y 3.5 nm BTO). Consistentemente se observaron valores ligeramente mayores de CMR máximo para las muestras de menor espesor FM respecto de las muestras gruesas. De igual manera el efecto de las tensiones en las muestras de BSTO con espaciador FE variable pequeño y con gran influencia de las tensiones pareciera llevar el máximo de CMR a temperaturas aún menores, ~ 100 K. Esto destacaría la importancia del rol de las tensiones en el ordenamiento magnético, y por tanto magnetorresistivo del sistema.

En las Figuras 6.24 y 6.25 se estudian la evaluación de las “colas” (curvas resistivas a temperatura decreciente) de las curvas de CMR a bajas temperaturas. Para la Figura 6.24 de $CMR_{T_{min}}/CMR_{max}$ en función del espesor FM. Se observan correlaciones con la mayor influencia de las tensiones o defectos estructurales en las muestras. Se estudiarán algunas muestras equivalentes para destacar la influencia del desorden y las tensiones en las muestras, verificando el criterio establecido. Las curvas de las muestras gruesas que presentan una influencia reducida de los efectos de tamaño (comportamiento tipo “*bulk*”), a temperaturas muy bajas (4-5 K), tienden a valores muy pequeños de CMR, entre 5 y 15 %, mientras que las curvas de espesores intermedios y pequeños, independientemente de la forma funcional que posea la curva, terminan por converger en valores alrededor de 50 y 60 % (ver Figura 6.22). En la Figura 6.24 se observa que el cociente de $CMR_{T_{min}}/CMR_{max}$ es alto para superredes de espesores pequeños de LBMO, indicando altos valores de CMR tanto para el máximo como para bajas

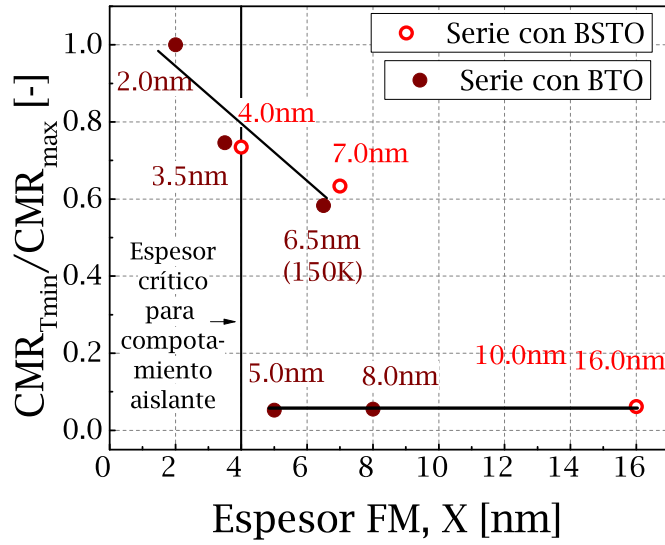


Figura 6.24: Curvas de $CMR_{T_{min}}/CMR_{max}$ en función de espesor. Se presentan las series de BSTO y BTO de distinto ancho de capa FM.

temperaturas y por tanto muestras con una fuerte influencia de los efectos de tamaño, incluso al reducir la temperatura. Se observan cocientes bajos (~ 0.1) para muestras de espesor grueso FM, indicando que la CMR disminuye considerablemente a bajas temperaturas y el sistema se ordena fácilmente. Tal como se observó en otros análisis, los efectos de tamaño parecen hacerse demasiado importantes para espesores de capa FM iguales o inferiores a 4 nm, haciendo que las muestras adquieran un comportamiento tipo aislante. Para la muestra más pequeña (2 nm) el cociente se acerca a 1 y parece ocurrir un incremento lineal del mismo desde el espesor crítico de comportamiento tipo aislante (4 nm) hasta un espesor completamente influenciado por efectos de interfase y capa muerta (2 nm).

Una anomalía se observa para la muestra con un espesor de BTO de 6.5 nm (ver Figura 6.22). Se observa, a diferencia de las otras muestras, un alto valor de la CMR a bajas temperaturas y se insinúa un segundo máximo local en la dependencia con temperatura. Esto estaría indicando, como ya se había insinuado en análisis anteriores, la posible existencia de algún problema en el depósito de esa superred en particular que podría haber dado lugar a una muestra más in-homogénea. En este contexto podemos ver que presenta un comportamiento anómalo en la resistividad en función de temperatura, que en su momento se hacía difícil interpretar y diferenciarla de las demás muestras de la serie.

Para la Figura 6.25 se presentan curvas de $CMR_{T_{min}}/CMR_{max}$ en función de las deformaciones (a) y anchos FWHM (b). De la Figura 6.23 (a) y (b) es notable la diferencia de comportamiento para las superredes con espesores de 1.5 nm de la capa FE. Mientras que la superred con BTO muestra un comportamiento tipo “bulk”, la muestra

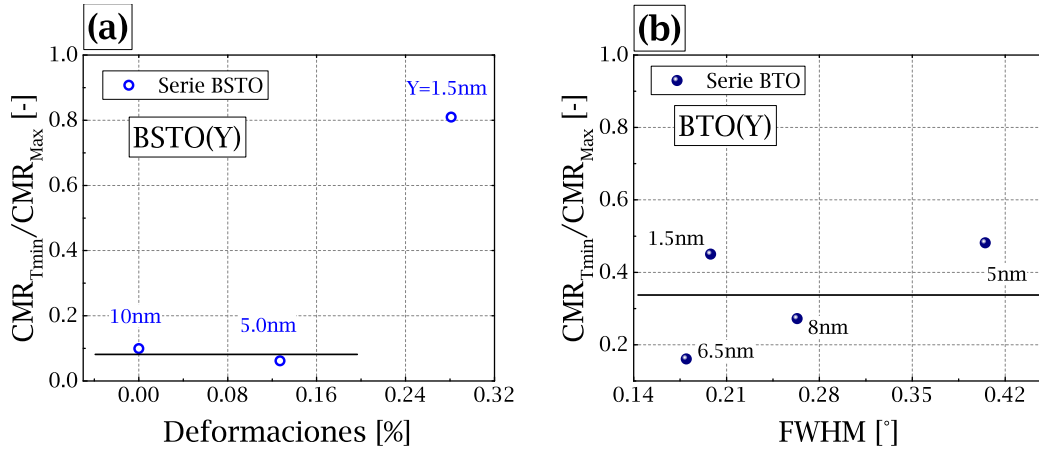


Figura 6.25: Curvas de CMR_{Tmin}/CMR_{max} en función de la deformación (a) y del ancho de pico de hamacado (b). Se presentan las series de distinto ancho de capa FE para todas las gráficas, en (a) para el BSTO y en (b) para el BTO.

con BSTO presenta un corrimiento importante de la transición MA. Esto es consistente, como hemos visto, con la idea de que la muestra con BSTO presenta un crecimiento coherente con una importante influencia de tensiones, mientras que en la muestra con BTO las tensiones han relajado mediante la introducción de defectos estructurales en las interfases. Nótese cómo el criterio establecido, tomando como referencia la magnitud de la MR a bajas temperaturas como indicador del desorden magnético, se cumple para estas muestras. La muestra con BSTO, que tiene una importante influencia de las tensiones (1.5 nm), presenta un valor de CMR a bajas temperaturas del orden del 60 %, mientras que la superred con BTO (1.5 nm) presenta un valor 4 veces menor. En la Figura 6.25 (a) se observan valores relativamente altos del cociente CMR_{Tmin}/CMR_{max} para muestras de espesores delgados de capa de BSTO (1.5 nm) y con deformaciones superiores a 0.2 %, mientras que se observan valores bajos para deformaciones más pequeñas, consistentes con una relajación de las tensiones y mayores espesores FE. Esto estaría de acuerdo con una mayor variación de CMR para espesores gruesos, teniendo CMR grandes a altas temperaturas y CMR pequeñas a bajas temperaturas, coherente con un incremento del orden con la reducción de temperatura. La variación de CMR a espesores delgados no es tan drástica porque el sistema se mantendría desordenado por la influencia de las tensiones, a pesar de que la reducción de temperatura tienda a ordenar magnéticamente al sistema, expresándose en altos valores de CMR para un rango amplio de temperaturas. En la Figura 6.25 (b) se tienen valores constantes y bajos del cociente CMR_{Tmin}/CMR_{max} respecto de las muestras con BSTO. Esto, como ya se mencionó anteriormente, estaría indicando que el sistema se mantiene desordenado por influencia de los defectos y dislocaciones producto de la relajación de la energía elástica en sistemas altamente tensionados de BTO, evitando así variaciones grandes de la CMR para un amplio rango de temperaturas. Todo este análisis resulta consistente

con las muestras en donde las colas convergen a valores altos de CMR, $\sim 50\text{-}60\%$.

Resumiendo podemos ver cómo el análisis de CMR en función de temperatura y en particular los cocientes entre CMR a bajas temperaturas y la CMR máxima (6.24) valida las conclusiones obtenidas anteriormente. Para ambas superredes la reducción del espesor de la capa FM incrementa la influencia de los efectos de interfase, incrementando el desorden. Esto hace que se incremente la resistividad de la muestra y se incrementa el valor de CMR a bajas temperaturas al inducirse un mayor desorden magnético.

Cuando se reduce el espesor del material FE, aparecen efectos que son más notorios en las superredes con BSTO. Efectivamente en esta última notamos dos regímenes, un régimen que se caracteriza por tener un bajo valor de CMR a bajas temperaturas, que se asocia a una baja presencia de tensiones y que corresponde a espesores mayores de 5 nm. El segundo régimen corresponde a espesores chicos (menores a 5 nm) caracterizados por un corrimiento del máximo en la CMR y altos valores de la misma a bajas temperaturas. Esto es consistente con una mayor influencia del desorden magnético y la presencia de tensiones en el material. Para las superredes con BTO se observa que en general presentan un comportamiento más “homogéneo”, mas similares a las muestras tipo “*bulk*” o al de un film “grueso” de LBMO, con la CMR máxima en temperaturas cercanas a la ambiente y bajos valores de la CMR a bajas temperaturas. Esto es coherente con la idea de que los defectos estructurales, generados y concentrados en la interfase, debido a la gran diferencia entre los parámetros de red de las capas FM y FE, tienen una menor influencia en las propiedades de transporte que las tensiones biaxiales en todo el material. Es de esperar que esto sea así debido al espesor de la capa FM utilizada como capa “sensora”. Si se utiliza una capa FM de menor espesor, la influencia de las interfases se vería potenciado.

Finalmente, se observó que los valores de CMR máxima decrecen ligeramente con el incremento del espesor ferromagnético lo cual es consistente con la reducción de la influencia de los efectos de tamaño. Paralelamente se observaron CMR máximas mayores para la serie de BSTO que la de BTO para espesores equivalentes, lo cual probablemente sea atribuido a un crecimiento más coherente de los sistemas con BSTO que los con BTO, permitiendo un mayor grado de ordenamiento por medio de la influencia del campo magnético.

6.4. Conclusiones del capítulo

Las propiedades de magneto-transporte dependen fuertemente de las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas, interrelacionándose entre sí de manera compleja. En general resulta difícil aislar y atribuir el comportamiento de una muestra a un sólo efecto. Gracias al diseño de superredes, eligiendo compuestos con parámetros de red apropiados y variando los espesores de las capas constitutivas es posible sintonizar las propiedades estructurales y correlacionarlas con las propiedades magnéticas y de transporte de las superredes. Esto permitió estudiar la influencia de las tensiones biaxiales y el desorden estructural en las propiedades de transporte de las superredes.

Las curvas de resistividad en función de temperatura muestran una fuerte dependencia con el espesor tanto de la capa magnética como de la capa no-magnética. Se observó, que la forma cualitativa (y también cuantitativa) de la resistividad se pueden modelar como la suma de varias contribuciones diferentes utilizando configuraciones de sistemas en paralelo y/o serie. Las sumas resistivas dependen tanto de las condiciones de depósito como de los espesores de la heteroestructura. Los espesores de las capas, y principalmente las características estructurales, determinan la propagación de tensiones y la existencia de defectos, alterando las propiedades de transporte de la super-estructura. Tal es el caso, por ejemplo, de la presencia de una capa muerta (*dead layer*) magnética, que induce la supresión del estado “metálico” por debajo de un espesor crítico.

La temperatura de transición metal-aislante (MA), es sensible a los espesores individuales de cada muestra. Los defectos estructurales como dislocaciones y las tensiones modifican la competencia entre las distintas interacciones magnéticas en el sistema, reduciendo la temperatura de transición MA e incrementando la localización de los portadores de carga. En la serie de BSTO se observaron evidencias de un crecimiento coherente y una mayor influencia de las tensiones para este sistema. En la serie de BTO la influencia del desorden estructural y las tensiones compiten entre sí. De esta manera, para espesores grandes (>3 nm) de BTO el desorden relaja las tensiones inducidas en las capas FM mediante defectos y permite obtener comportamientos resistivos similares a *bulk* y con una menor localización. Sin embargo, para espesores ferroeléctricos inferiores, el sistema se encontraría bajo la influencia de ambos efectos. Las muestras más resistivas y con temperaturas de transición MA más bajas, asociadas por ejemplo a espesores pequeños de capa ferroeléctrica (FE) para las muestras con BSTO, presentan una mayor localización de la función de onda de las mismas. La mayor localización de los portadores de carga se asocia a valores mayores del *pseudo-gap* en régimen de activación térmica a altas temperaturas, $T > T_p$. A bajas temperaturas, $T \ll T_p$, la localización de los portadores de carga se manifiesta en volúmenes de localización que se reducen al incrementar la influencia del desorden y las tensiones.

Al aplicar un campo magnético externo, la resistividad de las muestras disminuye debido al ordenamiento de los momentos magnéticos internos del material y el efecto de dicho ordenamiento tiene sobre las propiedades de transporte según el modelo de doble intercambio de Zener.

La MR en función de campo está vinculada con la magnetización del sistema, mostrando comportamiento bien definidos y diferentes en función de temperatura. Para temperaturas mayores a la temperatura de transición magnética (sistema paramagnético) se observa una dependencia cuadrática de la MR en función del campo. Para temperaturas menores a la transición magnética, la curva de MR en función de campo presenta características relacionadas con el ciclo de histéresis ferromagnético. Efectivamente, la MR en estos sistemas depende directamente de la magnetización de las superredes.

El análisis de la resistividad y la CMR en función de temperatura permiten analizar la influencia de las propiedades estructurales en las propiedades de transporte de estos sistemas. La reducción del espesor de la capa FM incrementa la influencia de efectos de interfase, incrementando el desorden. Esto hace que se incremente la resistividad de la muestra y se incremente el valor de CMR a bajas temperaturas al inducirse un mayor desorden magnético. La presencia de tensiones biaxiales en la muestra induce un corrimiento de la transición MA y del máximo en la CMR, induciendo también altos valores de magnetorresistencia a bajas temperaturas. Esto es consistente con una mayor influencia del desorden magnético. Por otro lado los efectos de interfase, para un espesor grande del material FM, no modifican significativamente la temperatura de transición MA y las muestras se caracterizan por tener bajos valores de CMR a bajas temperaturas, características similares a los materiales macizos u observados en *films* de manganita “gruesos”. Los valores de MR a bajas temperaturas, normalizados por el máximo valor de magnetorresistencia, es un buen parámetro para evaluar la importancia del desorden estructural y la influencia de las tensiones en el sistema. Un sistema desordenado tendrá dificultad para ordenarse magnéticamente de manera espontánea, por lo que la aplicación de un campo magnético inducirá un mayor orden y dará lugar a una magnetorresistencia importante. Cuanto mayor sea el desorden, mayor será el cambio que se obtendrá al aplicar el campo magnético y mayor el valor de magnetorresistencia a bajas temperaturas. Lo contrario sucede cuando el sistema no tiene desorden estructural o presencia de tensiones.

Resulta interesante pensar que en los sistemas en base de manganitas, y especialmente en heteroestructuras donde el *lattice mismatch* y los parámetros estructurales de los compuestos juegan un papel predominante, se podrían controlar el comportamiento magneto-eléctrico mediante el control de características estructurales como el espesor. Particularmente, en nuestros sistemas, controlando el espesor del espaciador no-magnético (BSTO) se puede controlar la respuesta magnetorresistiva. De tal mane-

ra que un espesor de BSTO chico (1.5 nm) brinda una baja MR cerca de temperatura ambiente, pero una alta MR a bajas temperaturas (50 K), mientras que espesores mayores a 5nm, contrariamente, brinda una alta MR cerca de ambiente y una muy baja MR a temperaturas de 50K. Esto podría ser un factor de importancia en el diseño y desarrollo de nuevos dispositivos, tales como memorias RAM a altas temperaturas, aún como sensores térmicos, entre otras posibles aplicaciones.

Como nota aparte, se puede pensar que las mediciones en una configuración CPP (*“Current Perpendicular to Plane”*) podrían arrojar algunos resultados similares en algunos casos. Se esperaría que las señales eléctricas fuesen más débiles y por tanto más ruidosas. Adicionalmente se esperaría que las capas aislantes, tanto en espesor, calidad o tipo de material FE (BSTO o BTO); jugasen un rol más preponderante en este tipo de mediciones. En este caso, las mediciones dependerían fuertemente del espesor FE para las mediciones CPP, puesto que el mecanismo de conducción se espera que sea el efecto túnel entre electrodos conductores (capas magnéticas), por lo cual el estudio estaría limitado a cierto rango de espesores FE (probablemente menor a 7 nm, de acuerdo a los valores arrojados en las mediciones de oxigenación, Sección 4.6 del Capítulo 4.). Así mismo, este mecanismo haría la resistividad más sensible a rugosidad, defectos, tamaño de grano u otros fenómenos localizados en las interfases.

Capítulo 7

Conclusiones generales

“It isn’t the mountains ahead to climb that wear you out; it’s the pebble in your shoe.”

— Muhammad Ali

Los objetivos de este trabajo se centraron en la fabricación de superredes multiferroicas compuestas artificiales de alta calidad y en estudiar las propiedades estructurales y físicas (magnetismo y transporte) de estos sistemas para correlacionarlas entre sí. Seleccionando cuidadosamente los parámetros de red de los compuestos se “diseñaron” sistemas multicapas con características y modos de crecimiento diferentes. Se crecieron superredes fabricadas artificialmente de compuestos $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ y $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$. En la primera serie de muestras el crecimiento se realiza de manera coherente con un predominio de las tensiones biaxiales en la muestra, mientras que en la segunda serie la influencia de los defectos estructurales en las interfases es la característica predominante. El trabajo se centró en estudiar las propiedades físicas de estos sistemas y su correlación para muestras con espesores ferromagnéticos (FM) y ferroeléctricos (FE) variables, condicionando las propiedades magnéticas y de transporte. En particular, se estudió cómo las tensiones biaxiales y defectos estructurales influenciaron las propiedades físicas de las muestras.

Para estudiar la calidad estructural de las muestras se utilizó una amplia variedad de técnicas de caracterización. Esto permitió extraer información acerca de la coherencia cristalina de las muestras. Se observó que las muestras en su totalidad resultaron ser texturadas en la dirección \hat{c} , perpendicular a la superficie del sustrato. Mediante las técnicas de reflectometría de rayos X (RRX), topografía en microscopio de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) se estudió la interrelación entre los espesores de capas magnéticas y no-magnéticas con efectos interfaciales en dichas hetero-estructuras, así como también la influencia de la naturaleza y el parámetro de red del compuesto FE en las propiedades de las interfases y de la muestra en general. En base a estas técnicas se observó que las superredes

presentan fluctuaciones de espesor y rugosidad, pero dentro de las incertezas experimentales. La rugosidad interfaseal no evidenció propagación entre capas. Sin embargo, se observó un ligero incremento en la rugosidad superficial para espesores crecientes de la capa FM en la serie con BSTO. Adicionalmente se observó consistentemente una mayor rugosidad superficial RMS para muestras con BTO que las muestras basadas en BSTO. Esto último se encontraría en concordancia con mayores anchos de pico (FWHM) y un mayor grado de desorden y dislocaciones encontrados en superredes de BTO respecto a las de BSTO. Para estudiar la influencia del proceso de oxigenación en la calidad de las superredes, se estudió mediante el CAFM la conducción a través de capas ultra-delgadas de BSTO, determinando que la calidad dieléctrica del material es fuertemente dependiente de la oxigenación. Las vacancias de oxígeno empobrecen las características aislantes de los materiales.

La aparición de picos satélites en las curvas de difracción (DRX) es resultado de la periodicidad del sistema, por lo tanto, constituyó una evidencia de la coherencia de las hetero-estructuras. Esta coherencia cristalina fue respaldada por imágenes HRTEM, en donde se observó claramente la continuidad de los planos atómicos entre capas y a través de las interfases. Las mediciones de microscopia TEM confirmaron la morfología capa por capa predicha para estas muestras, observándose un evidente contraste entre compuestos FM y FE. Mediante TEM se observaron fluctuaciones de espesor FM ó FE poco significativas, corroborando lo obtenido mediante los ajustes de las curvas de reflectometría. La presencia de defectos estructurales, particularmente fallas de apilamiento (dislocaciones) en la muestra de BTO, en principio es coherente con la mayor presencia de defectos como mecanismos de relajación, siendo consecuencia directa a la diferencia de parámetros de red entre el LBMO y BTO en las interfases. Esto se evidenció como un cambio de contraste y una propagación de defectos en la dirección de crecimiento de las muestras en imágenes TEM. En la serie de BSTO, cuyos parámetros de red son muy similares no se observaron fuertes evidencias de dichos mecanismos de relajación, sino que por el contrario el sistema propagaría las tensiones.

Para las propiedades magnéticas de un *film* grueso de manganitas, se estimó una T_C alrededor de 260 K y una magnetización de saturación alrededor de los 620 emu/cm³. Estos valores resultaron consistentes con valores teóricos para el material masivo y fueron similares a superredes de LBMO/BSTO con espesores de capa magnética mayores a 10 nm. De hecho, para grandes espesores de capa FM y FE (>10 nm), en la serie basada en BSTO, se observó un incremento en la saturación magnética respecto al material masivo, consistente con la presencia de tensiones expansivas en el sistema que tienden a favorecer el magnetismo de las muestras. En la serie basada en BTO se observa una fuerte presencia de señales espurias de tipo paramagnéticas, tanto en las curvas $M(H)$ como $M(T)$. La presencia de estas componentes paramagnéticas resulta coherente con secciones de la manganita frustradas magnéticamente por defec-

tos y el desorden, expresándose en una fuerte competencia entre las interacciones de doble-intercambio (FM) y super-intercambio (AF). El desorden cercano a las interfaces impediría el comportamiento colectivo tipo ferromagnético, pero mantendría un comportamiento paramagnético de los momentos magnéticos, siendo difícil su alineación con el campo magnético externo y creciendo exponencialmente a bajas temperaturas, de acuerdo a la ley de Curie-Weiss.

En general se observó para ambas series de muestras (basadas en BSTO y BTO) una fuerte reducción de las propiedades magnéticas con la reducción del espesor de capa FM. Esto se le atribuyó a un incremento de la importancia relativa de los efectos de tamaño en las interfaces con el material magnético. En el caso de muestras con espesor de capa FM variable se halló que seguían una relación compleja que considera interacciones electrón-red y el salto por mecanismo de doble-intercambio. Esta relación fue propuesta por Millis et.al. y describe la dependencia de T_C con el campo de deformaciones. En el caso de muestras basadas en BSTO decreciendo el espesor FE se halló que para espesores finitos existe una fuerte propagación de las tensiones y el sistema tendía a reducir sus propiedades magnéticas.

Como se mencionó en el Capítulo anterior, las propiedades de magneto-transporte dependen fuertemente de las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas, interrelacionándose entre sí de manera compleja. Gracias al diseño de las superredes es posible observar comportamientos característicos y asociarlos tanto a las propiedades magnéticas como de transporte. Esto permitió estudiar la influencia de las tensiones biaxiales y el desorden estructural en las propiedades de transporte de las superredes.

En las mediciones de transporte eléctrico se observó una clara dependencia de las propiedades eléctricas con el espesor de la capa ferromagnética. En general, existe un decrecimiento de la resistividad con el incremento del espesor de la capa FM, lo cual se relaciona con un incremento de la magnetización relativa por capa FM. Esto se origina en efectos de tamaño y la influencia de las interfaces, que se hacen proporcionalmente más importantes al reducir el espesor de la capa FM. Dichos efectos de tamaño incrementan la competencia de las interacciones de doble-intercambio y super-intercambio. La disminución de las interacciones de doble-intercambio dificulta el traspaso de carga entre iones Mn, por lo cual decrece el comportamiento metálico de las capas FM e incrementa la resistividad de las muestras. De manera consistente, la temperatura de transición metal-aislante (MA), T_p , también se incrementa con el aumento de espesor de la capa FM. Puesto que el comportamiento metálico depende del comportamiento magnético a través del doble-intercambio en las manganitas, regiones más desordenadas se traducirán en regiones con transiciones MA a temperaturas menores o la necesidad de introducir campos magnéticos mayores. Mediante modelos de suma de resistividades en series y paralelo para distintas regiones y capas se demostró que se podría reproducir los comportamientos de las curvas de resistividad de las distintas muestras multicapas.

Las simulaciones de regiones o capas sumadas en serie o paralelo, respectivamente, permitieron comprender el origen de los comportamientos cualitativos y cuantitativos de las curvas de resistividad en función de la temperatura. Dichos comportamientos pueden ser estudiados en detalle, para obtener información sobre la homogeneidad de las capas, así como de los defectos o zonas de hibridación en las mismas, cambiando la conductividad y transición MA de las muestras. Se observó que por debajo de un determinado espesor de capa FM (10 nm para BSTO y 5 nm BTO), la T_p se ve considerablemente reducida, obteniéndose dos temperaturas de transición MA características dependientes del espesor FM.

Las propiedades de magneto-transporte se vieron fuertemente afectadas tanto por las tensiones como por el desorden estructural y magnético. En el caso de las tensiones para la serie con BSTO, las diferencias resistivas, así como de ancho de transición MA fueron mucho más marcadas que para la serie con BTO. Esto fue coherente con el análisis de energías de activación (tanto para activación térmica como VRH), en donde se observó un abrupto incremento de la energía requerida para deslocalizar a los portadores de carga en muestras de espesor FE de 3 y 1.5 nm para la serie en base BSTO. En la serie basada en BTO al ir decreciendo el espesor se observó indicios de incrementos de la energía de activación, para finalmente decrecer por debajo de un espesor crítico (~ 3 nm). Esto podría estar indicando que existe un espesor crítico que introduce mecanismos de relajación de tensiones que a su vez se vinculan con un mecanismo de relajación de la localización de portadores de carga para la serie basada en BTO. El desorden estructural y magnético afectan desplazando el borde de movilidad de los portadores de carga. Por otro lado, efectos interfaciales importantes pueden lograrse al "sintonizar" las tensiones y el desorden en las interfases, dando lugar a nuevas propiedades. Esto se vio particularmente reflejado para mediciones de MR en función de campo magnético para muestras de distintos espesores de BSTO y para distintas temperaturas.

De acuerdo a lo esperado, se observa que las tensiones biaxiales son dominantes en las superredes con BSTO y los defectos estructurales en las superredes con BTO. La menor relevancia de los defectos en las propiedades magnéticas respecto a las de transporte se adjudicó a que el primero corresponde a un fenómeno colectivo determinado por efectos volumétricos, mientras que el segundo es mucho más sensible a las interacciones individuales en cada región de las capas magnéticas. Finalmente se estudió el efecto de la localización de los portadores de carga según las características de las muestras, encontrándose que tanto las tensiones como el desorden estructural pueden afectar enormemente las propiedades de transporte y cambiar la localización de los portadores de carga. Particularmente se observó que en las muestras de espesores magnéticos pequeños y muestras con alta influencia del desorden, los portadores de carga se encuentran más localizados. A bajas temperaturas la energía para deslocali-

zar a los portadores de carga disminuía al menos en un orden de magnitud respecto al régimen de altas temperaturas, debido a que en este rango de temperaturas suelen ocurrir saltos de los portadores de carga entre volúmenes de localización.

El diseño de superredes artificiales basadas en óxidos de manganita permitió correlacionar las propiedades estructurales, magnéticas y de transporte de manera más controlada. La selección de los compuestos con diferencias características en su parámetro de red permitió la fabricación de muestras con diferentes modos de crecimiento y discriminar la influencia de las tensiones y los defectos estructurales en las propiedades magnéticas y de transporte en los sistemas multicapas. Los resultados obtenidos son interesantes para comprender mejor la física y fenómenos de interfase de estos sistemas, así como su posible aplicación en el desarrollo de dispositivos multiferroicos con nuevas funcionalidades tecnológicas, tales como memorias RAM multiferroicas, capaces de cambiar la orientación de la polaridad magnética con campos magnéticos y eléctricos e incrementando la eficiencia mientras se disminuye el coste energético.

Como trabajo futuro quedaron pendientes varias líneas de investigación, entre las que podemos destacar: Medición de las propiedades multiferroicas y particularmente la existencia de acople magnetoelectrico (ME)¹. Se podría también profundizar en el estudio de las capas “sensoras” al probar series con distintos espesores de capa FM, mientras se varía el espesor FE. Y finalmente realizar un estudio equivalente en cuanto al efecto de las tensiones y desorden del sistema pero enfocado en las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas del sistema, es decir, enfocado en los compuesto FE de BSTO y BTO.

¹Para la medición de efecto ME se suelen medir ciclos FE en función de campo eléctrico (E), mediciones dieléctricas (en función de frecuencia, temperatura y E), mediciones magnetodieléctricas (el equivalente a la magnetorresistencia).

Apéndice A

Apéndice: Conceptos teóricos de la reflectometría

“The only limits of tomorrow are the doubts we have today.”

— Number Seven, Lorien Legacies

En la reflectometría de rayos X, a bajo ángulo, el comportamiento y caída de la curva dependerá de las características de la muestra en estudio. Suponiendo una muestra de buena calidad y con una superficie limpia, la reflexión del haz entregará información respecto a la densidad, espesor y rugosidad. A continuación se describirán brevemente las ecuaciones por las cuales se relaciona densidad, espesor y rugosidad con el haz difractado en la experiencia de reflectividad.

Densidad En las mediciones de reflectividad se debe tener en cuenta el índice de refracción complejo puesto que se relaciona directamente con la densidad, y de la cual dependerá el ángulo crítico que se observa en las curvas de reflectividad. Para las longitudes de onda de rayos X, el índice de refracción es ligeramente menor a 1 y se expresa como sigue:

$$n = 1 - \delta - i\beta , \quad (\text{A.1})$$

en donde δ y β representan la dispersión y absorción respectivamente. Para frecuencias mucho mayores a la frecuencia de resonancia del átomo, ν , se puede escribir δ de la siguiente forma:

$$\delta = \frac{e^2 n_e}{2\varepsilon_0 m (2\pi c)^2} \lambda^2 = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} n_e , \quad (\text{A.2})$$

donde r_e es el radio clásico del electrón y n_e la densidad electrónica, que es determinada por $n_e = Z \cdot n_{atom}$, con Z el número atómico y $n_{atom} = \rho N_A / A$ siendo ρ , N_A y A la densidad, el número de Avogadro y masa atómica respectivamente. Para obtener

expresiones más precisas se puede realizar una corrección por dispersión anómala del factor de forma atómico, y se reemplaza $Z \rightarrow \tilde{f} = f_0 + f' + if'' = Z + f' + if''$:

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \cdot (Z + f') n_{atom}, \quad \beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \cdot f'' \cdot n_{atom}$$

Usualmente δ y β son del orden 10^{-5} y 10^{-6} correspondientemente.

La densidad del material puede determinarse, entonces, a partir de los valores de δ y β . Es común en las discusiones cualitativas suponer muestras libres de absorción, es decir, $\beta = 0$, sin embargo, para las simulaciones de RRX siempre debe considerarse dicha absorción.

Ahora bien, si el haz de rayos X viaja por el aire, $n \approx 1$, e incide en un material $n_1 = 1 - \delta^1$, se puede deducir con Snell y aproximaciones de bajo ángulo:

$$\begin{aligned} 1 - \delta &= \cos \theta_c \\ &\approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{r_0 \lambda^2 (Z + f')}{\pi A} \rho N_A} \quad (\text{A.4})$$

Espesor

Como ya se ha mencionado, para ángulos de incidencia mayores a θ_c los rayos X penetran el film, de forma que ocurren reflexiones tanto en las interfases superiores (con aire) como inferiores al film (con sustrato). Si se asume que contribuciones de múltiples haces reflejados son despreciables, entonces en el máximo de interferencia m -th, se obtiene una relación que se conoce como “ley de Bragg modificada”:

$$m^2 \lambda^2 \approx (2d)^2 [\sin^2 \theta_m - \theta_c^2] \quad (\text{A.5})$$

$$\Rightarrow d \approx \frac{m\lambda}{2\sqrt{\sin^2 \theta_m - \theta_c^2}} = \frac{m\lambda}{2\sqrt{\sin^2 \theta_m - 2\delta}} \quad (\text{A.6})$$

En caso en que el sustrato sea ópticamente más denso que el film, no siempre es sencillo determinar el valor de θ_c del film. Pero dado que ocurre una diferencia de fase en π en la reflexión superficie-film/interfase-sustrato, se puede reescribir (A.5) y deducir una buena estimación del espesor a partir de

¹No se considera la absorción, pues en el ángulo crítico o bajo de éste solo se observa reflexión, y por tanto $\beta = 0$.

$$d \approx \frac{\lambda}{2(\theta_{m+1} - \theta_m)} \quad \text{con } \theta_m \gg \theta_c \quad (\text{A.7})$$

En donde θ_{m+1} y θ_m constituyen dos franjas (oscilaciones o picos) consecutivas. Estas aproximaciones son bastante acertadas, pudiendo llegar a precisiones incluso mejores a los 0.3 nm para $\theta_m \gg \theta_c$, sin embargo, siempre es más preciso realizar ajustes de los datos.

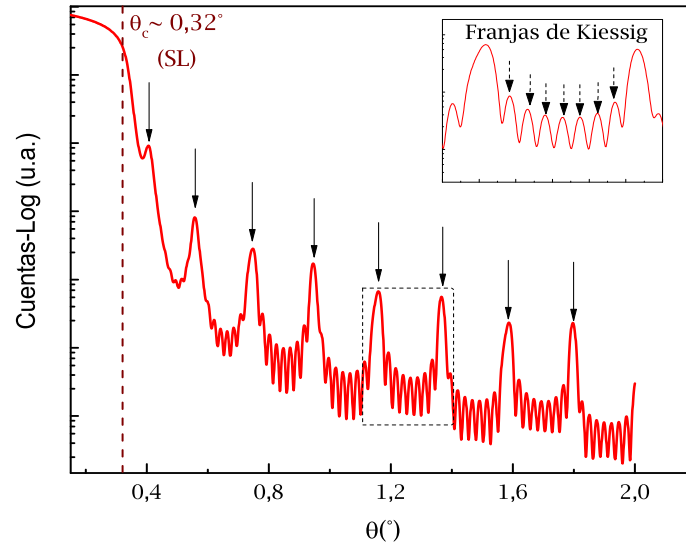


Figura A.1: Se presenta la simulación de una multicapa $\text{STO} // [\text{BSTO}10\text{nm}/\text{LBMO}10\text{nm}] \times 9$, representándose en flechas los picos de superred. En el Inset se hace un acercamiento a los picos de superred del cuadrado punteado y se aprecian en flechas segmentadas las franjas de Kiessig, observándose 7 de éstas, por lo que se deduce un período de $N = 9$ bicapas. Del espaciado de los picos de superred se obtiene el espesor de bicapa, y del espaciado de las franjas de Kiessig se obtiene el espesor total de la multicapa.

En el caso de multicapas, el análisis es análogo, mientras se tenga en cuenta que aparecerán picos (usualmente más intensos, ver A.1) denominados picos de superred, los cuales permiten determinar el espesor de bicapa al reemplazar Λ por d en la Ecuación (A.5). También aparecerán oscilaciones más pequeñas y cercanas entre los picos de superred que permiten determinar el espesor total de la multicapa así como el número de periodos, N , coherentes con las $N-2$ oscilaciones entre los picos de superred.

Rugosidad

La rugosidad da lugar a la dispersión difusa (*diffuse scattering*), que resulta en una menor intensidad del haz reflejado especularmente. Y dentro de los formalismos que tratan a este tópico se encuentra el de Névot-Croce [105] en el que se considera a la rugosidad como un espesor no-homogéneo

La intensidad reflejada de un haz incidente de intensidad I_0 que llega a la interfase de dos medios (n_{top} y n_{bott}) es dada por [151]:

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{4\pi\mu d}{k_{top}\lambda} \right] \left| r \cdot e^{-2k_{top}^2\sigma^2} \right|^2, \quad (\text{A.8})$$

en donde μ , d , k y λ son el coeficiente de absorción, espesor, vector de onda y longitud de onda respectivamente. El término a la derecha del coeficiente de Fresnel (r)², $\exp [-2k_{top}^2\sigma^2]$, corresponde a un factor exponencial que considera interfaces rugosas, con rugosidad *r.m.s.*, σ . El formalismo de Névot-Croce asume, por tanto, que el espesor tiene una distribución gaussiana con media d y desviación estandar σ , de forma que se corrigen, según la Ecuación (A.8), los coeficientes de Fresnel de la reflexión, r .

² $r = (n_{top} \sin \theta_{inc} - n_{bott} \sin \theta_{trans}) / (n_{top} \sin \theta_{inc} + n_{bott} \sin \theta_{trans})$

Bibliografía

- [1] Dagotto, E., Hotta, T., Moreo, A. Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation. *Physics Reports*, **344**, 1–153, 2001. [1](#), [20](#)
- [2] Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, **39**, 4828–4830, 1989. [1](#)
- [3] Julliere, M. Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A*, **54**, 225, 1975. [1](#), [85](#)
- [4] Thomson, W. On the electro-dynamic qualities of metals:—effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron. *Proc. Royal Soc. Lond.*, **8**, 546 – 550, 1857. [1](#)
- [5] Sirena, M. Magnetorresistencia colosal en sistemas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3+\delta}$. Proyecto Fin de Carrera, Instituto Balseiro, UnCuyo, CNEA, 1998. [1](#), [17](#), [114](#), [117](#), [136](#), [150](#)
- [6] Yang, F., Tang, M., Ye, Z., Zhou, Y., Zheng, X., Tang, J., *et al.* Eight logic states of tunneling magnetoelectroresistance in multiferroic tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, **102**, 044504, 2007. [1](#)
- [7] McCray, W. MBE deserves a place in the history books. *Nature Nanotechnology*, **2**, 259–261, 2007. [3](#)
- [8] Liu, K., Kumacheva, E. Nanocrystal superlattices: No need to wait. *Nature Materials*, **16**, 883–884, 2017. [3](#)
- [9] Taniyasu, Y., Kasu, M. Polarization property of deep-ultraviolet light emission from c-plane AlN/GaN short-period superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 251112, 2011. [3](#)
- [10] Johansson, C., Linde, J. Röntgenographische bestimmung der atomanordnung in den mischkristallreihen Au-Cu und Pd-Cu. *Annalen der Physik*, **383**, 439–460, 1925. [3](#)

- [11] Bradley, A., Jay, A. The formation of superlattices in alloys of iron and aluminium. *Proc. R. Soc. A.*, **136**, 210–232, 1932. [3](#)
- [12] Gorsky, W. Röntgenographische untersuchung von umwandlungen in der legierung Cu Au. *Z. Phys.*, **50**, 64–81, 1928.
- [13] Borelius, G. The theory of transformations of metallic fixed phases. *Annalen der Physik*, **20**, 57–74, 1934.
- [14] Bragg, W., Williams, E. The reflexion of X-Rays crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **88**, 428–438, 1913. [37](#)
- [15] Bethe, H. Statistical theory of superlattices. *Proc. R. Soc. A.*, **150**, 552–575, 1935. [3](#)
- [16] Thetford, A. The basic theory of multilayers. *Optics and Laser Thechnology*, **3**, 131–135, 1971. [3](#)
- [17] Rabinovitch, K., Pagis, A. Multilayer antireflection coatings: Theoretical model and design parameters. *Applied Optics*, **14**, 1326–1334, 1975. [3](#)
- [18] Fragstein, C. Reflectance and transmittance of scattering multilayers and their relation to the kubelka-munk theory. *Optik*, **39**, 58–67, 1975. [3](#)
- [19] Ebisawa, T., Achiwa, N., Yamada, S., Akiyoshi, T., Okamoto, S. Neutron reflectivities of ni-mn and ni-ti multilayers for monochromators and supermirrors. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **16**, 647–659, 1979.
- [20] Stern, R. A., Haisch, B. M., Joki, G., Catura, R. C. Normal incidence multilayer mirrors for extreme ultraviolet astronomy. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, **445**, 347–357, 1984. [3](#)
- [21] Panini, S. S., Nayak, M., Shyama Narendranath, K. C., Pradhan, P. C., Athiray, P. S., Sreekumar, P., *et al.* Development of multilayer mirrors for space-based astronomical x-ray optics. *Journal of Optics (India)*, **47**, 91–95, 2018. [3](#)
- [22] Kunz, M., MacDowell, A. A., Caldwell, W. A., Cambie, D., Celestre, R. S., Downing, E. E., *et al.* A beamline for high-pressure studies at the advanced light source with a superconducting bending magnet as the source. *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**, 650–658, 2005. [3](#)
- [23] Gong, Q. G., Canedy, C. L., Xia, G., Sun, Z., Gupta, A., Gallagher, W. J. Colossal magnetoresistance in the antiferromagnetic $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ system. *J. Appl. Phys.*, **79**, 4538–4540, 1996. [4](#)

- [24] Park, S., Hur, N., Guha, S., Cheong, S. W. Percolative conduction in the half-metallic-ferromagnetic and ferroelectric mixture of (La, Lu, Sr)MnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 167206, 2004. [4](#)
- [25] Frade, J. R., Kharton, V. V., Yaremchenko, A., Naumovich, E. Methane to syngas conversion part I. equilibrium conditions and stability requirements of membrane materials. *Journal of Power Sources*, **130**, 77–84, 2004. [4](#)
- [26] Von Helmont, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L., Samwer, K. Giant negative magnetoresistance in perovskite like La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_x ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2331–2333, 1993. [4](#), [5](#)
- [27] Adler, S. B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews*, **104**, 4791, 2004. [4](#), [5](#)
- [28] Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., O'Bryan, H. M., Chen, L. M., Ramesh, R., *et al.* Thickness dependence of magnetoresistance in La-Ca-Mn-O epitaxial films. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 557–559, 1995. [4](#)
- [29] Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., Chen, L. H. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, **264**, 413–415, 1994. [5](#)
- [30] Chahara, K., Ohno, T., Kasai, M., Kozono, Y. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1990–1992, 1993. [5](#)
- [31] Yang, Y. F., Held, K. Localization of strongly correlated electrons as Jahn-Teller polarons in manganites. *Phys. Rev. B*, **76**, 212401, 2007. [5](#)
- [32] Zener, C. Interaction between the d-shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, **81**, 440–444, 1951. [5](#), [19](#), [20](#), [133](#)
- [33] Liu, Y., Tan, X., Li, K. Mixed conducting ceramics for catalytic membrane processing. *Catalysis Rev.: Science and Engineering*, **48**, 145–198, 2006. [5](#)
- [34] Geffroy, P. M., Fouletier, J., Ritzet, N., Chartier, T. Rational selection of mic materials in energy production processes. *Chemical Engineering Science*, **87**, 408–433, 2013. [5](#)
- [35] Ramesh, R., Spaldin, N. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature Materials*, **6**, 21–29, 2007. [5](#), [7](#)
- [36] Spaldin, N. Multiferroics: past, present and future. *Materials Research Society*, **42**, 385–389, 2017. [5](#), [6](#)

- [37] Spaldin, N., Fiebig, M., Mostovoy, M. The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect. *J.Phys. Condens. Matter*, **20**, 434203, 2008. [6](#)
- [38] Kalinin, S., Spaldin, N. Functional ion defects in transition metal oxides. *Science*, **341**, 858–859, 2013. [6](#)
- [39] Fechner, M., Fierz, M., Thole, F., Staub, U., Spaldin, N. Quasistatic magnetoelectric multipoles as order parameter for pseudogap phase in cuprate superconductors. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **93**, 174419, 2016. [6](#)
- [40] Edge, J., Kadem, Y., Aschauer, U., Spaldin, N., Balatsky, A. Quantum critical origin of the superconducting dome in SrTiO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, **115**, 247002, 2015. [6](#)
- [41] Astrov, D. N. Magnetoellectic effect in chromium oxide. *J. Exp. Theor. Phys.*, **13**, 729–732, 1961. [6](#)
- [42] Dzyaloshinski, I. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *J. Exp. Theor. Phys.*, **10**, 881–882, 1959.
- [43] Meservey, R., Tedrow, P., Fulde, P. Magnetic field splitting of the quasiparticle states in superconducting aluminum films. *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 1270, 1970.
- [44] Tedrow, P. M., Meservey, R. Spin-dependent tunneling into ferromagnetic nickel. *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 192, 1971. [6](#)
- [45] Koehler, J. S. Attempt to design a strong solid. *Phys. Rev. B*, **2**, 547–551, 1970. [6](#)
- [46] Esaki, L., Tsu, R. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. *IBM Journal of Research and Development*, **14**, 61–65, 1970. [6](#)
- [47] Wang, J., Neaton, J., Zheng, H., Nagarajan, v., Ogale, S., Liu, B., *et al.* Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, **299**, 1719–1722, 2003. [7](#)
- [48] Kimura, T., Goto, T., Shintani, H., Ishizaka, K., Arima, T., Tokura, Y. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, **426**, 55–58, 2003. [7](#)
- [49] Maxwell, J. A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transact Royal Soc. London*, **155**, 459–512, 1865. [7](#)
- [50] Khomchenko, V., Kiselev, D. A., Vieira, J. M., Jian, L., Kholkin, A. L., Lopes, A. M. L., *et al.* Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO_3 perovskite. *Journal of Applied Physics*, **103**, 024105, 2008. [7](#)

- [51] Getzlaff, M. *Fundamental of Magnetism*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2008. [9](#), [10](#), [13](#), [85](#), [117](#)
- [52] Coey, J. M. D. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, 2010. [10](#), [12](#), [13](#)
- [53] Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, Inc., 2005. [11](#), [35](#), [39](#), [41](#), [43](#), [45](#), [113](#), [165](#)
- [54] Arikan, M. *Fabrication and characterization of magnetic microstructures*. Tesis Doctoral, Faculty of Physical Sciences, University of Iceland, 2012. [12](#)
- [55] Cullity, B. D., Graham, C. D. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, IEEE Press, 2009. [12](#), [23](#)
- [56] Gradmann, U., Korecki, J., Waller, G. In-plane magnetic surface anisotropies in Fe(110). *Applied Physics A*, **39**, 101–108, 1986. [13](#)
- [57] Bowen, M., Maurice, J., Barthélémy, A., Bibes, M., Imhoff, D., Bellini, V., *et al.* Using half-metallic manganite interfaces to reveal insights into spintronics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**, 315208, 2007. [14](#)
- [58] Imada, M., Fujimori, A., Tokura, Y. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 1039–1263, 1998. [14](#)
- [59] Pickett, W. E., Singh, D. J. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system. *Phys. Rev. B*, **53**, 1146–1160, 1996. [14](#)
- [60] Jahn, H. A., Teller, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **161**, 220–235, 1937. [15](#)
- [61] Housecroft, C., Sharpe, A. *Inorganic Chemistry*. Prentice Hall, 2008. [15](#)
- [62] Millis, A. J., Shraiman, B. I., Mueller, R. Dynamic Jahn-Teller effect and colossal magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 175–178, Jul 1996. [15](#)
- [63] Radaelli, P., Iannone, G., Marezio, M., Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Jorgensen, J. D., *et al.* Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,25, 0,30$). *Phys. Rev. B*, **56**, 8265, 1997. [15](#)
- [64] Rodríguez-Martínez, L., Attfield, J. Disorder—induced orbital ordering in $\text{La}_{0,7}\text{M}_{0,3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, **63**, 024424, 2001.

- [65] Fontcuberta, J., Martínez, B., Seffar, A., Pi, S., García, J., Obradors, X. Colossal magnetoresistance of ferromagnetic manganites: Structural tuning and mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1122, 1996. [15](#)
- [66] Andrzejewski, B., Molak, A., Hilczer, B., Budziak, A., Bujakiewicz-Koronska, R. Field induced changes in cycloidal spin ordering and coincidence between magnetic and electric anomalies in BiFeO₃ multiferroic. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **342**, 2012. [15](#)
- [67] Andrzejewski, B., Kowalczyk, A., Frąckowiak, J., Tolinski, T., Szlaferek, A., Pal, S., *et al.* Unusual negative magnetisation effect in antiferromagnetic YbFe₄Al₈ compound. *Physica Status Solidi (b)*, **243**, 295 – 298, 2006. [15](#)
- [68] Richerson, D. Modern Ceramic Engineering. Marcel Dekke Inc., New York, 1992. [16](#)
- [69] Ahmed, S., Gilerson, A., Oo, M., Zhou, J., Chowdhary, J., Gross, B., *et al.* En: The polarization properties of reflectance from coastal waters and the ocean-atmosphere system, tomo 6360, pág. 636003. 2006. [16](#)
- [70] Baumert, B., Chang, L.-H., Matsuda, A., Tsai, T.-L., Tracy, C., Gregory, R., *et al.* Characterization of sputtered barium strontium titanate and strontium titanate-thin films. *Journal of Applied Physics*, **82**, 2558–2566, 1997. [17](#)
- [71] Luo, B., Wang, X., Tian, E., Qu, H., Zhao, Q., Cai, Z., *et al.* Chemical composition and temperature dependence of the energy storage properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃. *Journal of the American Ceramic Society*, **101**, 2976–2986, 2018. [17](#)
- [72] Jeon, J. H. Effect of SrTiO₃ concentration and sintering temperature on microstructure and dielectric constant Ba_{1-x}SrTiO₃. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1045–1048, 2004. [17](#)
- [73] Nedelcu, L., Toacsan, M. I., Banciu, M., Ioachim, A. Dielectric properties of paraelectric Ba_{1-x}SrTiO₃ ceramics. *Ferroelectrics*, **391**, 33–41, 2009. [17](#)
- [74] Heisenberg, W. Über den anschaulichen inhalt der quantentheoretischen kinematik und mechanik. *Zeitschrift für Physik*, **43**, 172–198, 1927. [17](#)
- [75] Millis, A. J. Orbital ordering and superexchange in manganite oxides. *Phys. Rev. B*, **55**, 6405–6408, 1997. [18](#)
- [76] Anderson, P. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.*, **79**, 350–356, 1950. [18](#)

- [77] Geertsma, W., Khomskii, D. Influence of side groups on 90° superexchange: A modification of the Goodenough-Kanamori-Anderson rules. *Phys. Rev. B*, **54**, 3011–3014, 1996.
- [78] Kanamori, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **10**, 87 – 98, 1959.
- [79] Goodenough, J. B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[\text{La}, m(\text{II})]\text{MnO}_3$. *Phys. Rev.*, **100**, 564–573, 1955.
- [80] Goodenough, J. B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3 - \lambda$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **6**, 287 – 297, 1958. [18](#)
- [81] Tokura, Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Reports on Progress in Physics*, **69** (3), 797, 2006. [18](#)
- [82] Jeffrey Hay, P., Thibault, J., Hoffmann, R. Orbital interactions in metal dimer complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **97**, 4884 – 4899, 1975. [19](#)
- [83] Van Santen, J., Jonker, G. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganeses with perovskite structure. *Physica*, **16**, 599–600, 1950. [19](#)
- [84] Jonker, G., Van Santen, J. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, **16**, 337–349, 1950. [19](#)
- [85] Anderson, P., Hasegawa, H. Consideration on double exchange. *Phys. Rev.*, **100**, 675–681, 1955. [20](#)
- [86] Hull, R., Bean, J. Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **17**, 507–546, 1992. [22](#)
- [87] Ma, C., Liu, M., Chen, C., Lin, Y., Li, Y., Horwitz, J., *et al.* The origin of local strain in highly epitaxial oxide thin films. *Nature Scientific Reports*, **3**, 3092 (1–5), 2013. [22](#)
- [88] Waite, M. M., Shah, S. I., Glocker, D. Sputtering sources, 2007. Society of Vacuum Coaters. [26](#)
- [89] Ohring, M. Materials Science of Thin Films. London: Academic Press, 2002. [26](#)
- [90] Madou, M. Fundamentals of microfabrication: The Science of miniturization. Taylor and Francis, 2002. [29](#)

- [91] Tanaka, S., Sonoda, K., Kasai, K., Kanda, K., Fujita, T., Higuchi, K., *et al.* Crystal orientation dependent etching in RIE and its application. *En: 2011 IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, págs. 217–220. IEEE, 2011. [31](#)
- [92] Bridoux, G., Barzola-Quiquia, J., Bern, F., Böhlmann, W., Vrejoiu, I., Ziese, M., *et al.* An alternative route towards micro- and nano-patterning of oxide films. *Nanotechnology*, **23**, 085302(1–7), 2012. [32](#)
- [93] Salapaka, M. V., Salapaka, S. M. Scanning probe microscopy. *IEEE Control Systems*, **28**, 65–83, 2008. [33](#)
- [94] Zhen, S., Davies, G. J. Calculation of the Lennard-Jones n–m potential energy parameters for metals. *Physica Status Solidi. A, Applied Research*, **78**, 595–605, 1983. [35](#)
- [95] Landau, L., Lifshitz, E. Electrodynamics of continuous media. Fizmatgiz, Moscow, 1959. [35](#)
- [96] Hutter, J. L., Bechhoefer, J. Manipulation of van der waals forces to improve image resolution in atomic-force microscopy. *Journal of Applied Physics*, **73**, 4123–4129, 1993. [35](#)
- [97] Gibaud, A., Vignaud, G. Specular reflectivity from smooth and rough surfaces. Springer, New York, 1999. [39](#)
- [98] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., *et al.* Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer, New York, 2003. [42](#), [43](#)
- [99] Neumeier, J. Photophysics of Graphene Quantum Dots. Tesis Doctoral, 07 2015. [42](#)
- [100] Stokes, D. Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). John Wiley & Sons, 2008. [42](#)
- [101] Lakeshore Cryotronics, Inc. User’s Manual 7300 series VSM system. [44](#)
- [102] Foner, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, 548–557, 1959. [44](#)
- [103] Buschow, K., De Boer, F. Physics of magnetism and magnetic materials. Kluwer Academic, New York, 2004. [45](#)

- [104] Yasaka, M. X-ray thin-film measurement techniques. *The Rigaku Journal*, **26**, 1–9, 2010. [50](#), [51](#)
- [105] Holy, V., Baumbach, T., Pietsch, U. High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayers. Springer, 1999. [55](#), [64](#), [187](#)
- [106] King, H. Quantitative size-factors for metallic solid solutions. *Journal of Materials Science*, **1**, 79–90, 1966. [60](#)
- [107] Vaghefi, P. M., Baghizadeh, A., Willinger, M., Lourenco, A., Amaral, V. Effect of lattice mismatch on the magnetic properties of nanometer-thick $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ (lbm) films and lbm/ba_{0.1}tio₃/lbm heterostructures. *Applied Surface Science*, **425**, 988–995, 2017. [60](#)
- [108] Khamchane, K., Vorobiev, A., Claeson, T., Gevorgian, S. $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ thin-film varactors on SrRuO_3 bottom electrode. *Journal of Applied Physics*, **99**, 034103, 2006.
- [109] Taylor, T. R., Hansen, P. J., Acikel, B., Pervez, N., York, R. A., Streiffer, S. K., *et al.* Impact of thermal strain on the dielectric constant of sputtered barium strontium titanate thin films. *Applied Physics Letters*, **80**, 1978–1980, 2002. [60](#)
- [110] Segmüller, A., Krishna, P., Esaki, L. X-ray diffraction study of a one-dimensional GaAs–AlAs superlattice. *Journal of Applied Crystallography*, **10**, 1–6, 1977. [60](#)
- [111] Cullity, B., Stock, S. Elements of X-Ray Diffraction-Pearson Education Limited. Pearson Education Limited, 3d edition, 2014. [62](#), [67](#)
- [112] Speriosu, V., Vreeland, J. T. X-ray rocking curve analysis of superlattices. *Journal of Applied Physics*, **56**, 1591–1600, 1984. [64](#)
- [113] Fultz, B., Howe, J. Transmission electron microscopy and diffractometry of materials. Springer Science & Business Media, 2012. [71](#), [79](#)
- [114] Soria, S. Caracterización mecánica y microestructural de daño por fretting en materiales para tubos de generadores de vapor. Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, Argentina, 2018. [72](#)
- [115] Pang, B., Sun, L., Shen, X., Lv, Y., Li, X., Wu, F., *et al.* The microstructural characterization of multiferroic $\text{LaFeO}_3\text{-Ymno}_3$ multilayers grown on (001)- and (111)- SrTiO_3 substrates by transmission electron microscopy. *Materials*, **10**, 839, 2017. [74](#), [79](#)

- [116] Lu, Y., Klein, J., Höfener, C., Wiedenhorst, B., Philipp, J., Herbstritt, F., *et al.* Magnetoresistance of coherently strained $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices. *Physical Review B*, **62**, 15806, 2000. [76](#)
- [117] Åkerman, J. Toward a universal memory. *Science*, **308**, 508–510, 2005. [85](#)
- [118] Navarro, H., Yang, I., Sirena, M., Kim, J., Haberkorn, N. Characterization of the insulator barrier and the superconducting transition temperature in $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{BaTiO}_3$ bilayers for application in tunnel junctions. *Journal of Applied Physics*, **118**, 045308, 2015. [86](#), [104](#)
- [119] Xin, Z., Xiao-Hui, S., Dian-Lin, Z. Thickness dependence of grain size and surface roughness for dc magnetron sputtered au films. *Chinese Physics B*, **19**, 086802, 2010. [91](#)
- [120] Safdar, A., He, H., Wei, L.-Y., Snis, A., de Paz, L. E. C. Effect of process parameters settings and thickness on surface roughness of ebm produced Ti-6Al-4V. *Rapid Prototyping Journal*, 2012.
- [121] Logothetidis, S., Stergioudis, G. Studies of density and surface roughness of ultrathin amorphous carbon films with regards to thickness with x-ray reflectometry and spectroscopic ellipsometry. *Applied physics letters*, **71**, 2463–2465, 1997. [91](#)
- [122] Borghi, F., Podestà, A., Piazzoni, C., Milani, P. Growth mechanism of cluster-assembled surfaces: from submonolayer to thin-film regime. *Physical Review Applied*, **9**, 044016, 2018. [92](#)
- [123] Li, M., Li, J., Chen, L., Gu, B., Duan, W. Effects of strain and oxygen vacancies on the ferroelectric and antiferrodistortive distortions in $\text{pbtio}_3/\text{srtio}_3$ superlattice. *Phys. Rev. B*, **92**, 115435, 2015. [97](#), [165](#)
- [124] Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R., Williams, R. S. The missing memristor found. *Nature*, **453**, 80–83, 2008. [97](#)
- [125] Zhang, W., Boyd, W., Elliot, M., Herrenden-Harkerand, W. The effects of oxygen content on the magnetoresistive behavior in la-ca-mn-o films grown on si. *Applied physics letters*, **69**, 3929–3931, 1996. [98](#)
- [126] Sirena, M., Kaul, E., Pedreros, M., Rodriguez, C., Guimpel, J., Steren, L. Structural, magnetic and electrical properties of ferromagnetic/ferroelectric multilayers. *Journal of Applied Physics*, **109**, 123920, 2011. [99](#), [102](#)

- [127] Sirena, M., Avilés Félix, L., Haberkorn, N. High transition temperature superconductor/insulator bilayers for the development of ultra-fast electronics. *Applied Physics Letters*, **103**, 052902, 2013. [100](#)
- [128] Burstein, E., Lundqvist, S. Tunneling phenomena in solids. Springer, 1969. [103](#)
- [129] Åkerman, J. J., Escudero, R., Leighton, C., Kim, S., Rabson, D., Dave, R. W., *et al.* Criteria for ferromagnetic–insulator–ferromagnetic tunneling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **240**, 86–91, 2002. [103](#)
- [130] Simmons, J. G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, **34**, 1793–1803, 1963. [104](#), [105](#)
- [131] Sirena, M. Roughness influence in the barrier quality of ferroelectric/ferromagnetic tunnel junctions, model, and experiments. *Journal of Applied Physics*, **110**, 063923, 2011. [105](#)
- [132] Bloch, F. Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, **61**, 206–219, 1930. [113](#)
- [133] Chen, L., Chen, C., Jin, K., Wu, T. Prediction of giant magnetoelectric effect in $\text{LaMnO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrMnO}_3$ superlattice: The role of n-type $\text{SrMnO}_3/\text{LaMnO}_3$ interface. *Journal of Applied Physics*, **116**, 074102, 2014. [114](#)
- [134] Granada, M. Transporte polarizado en espín en nanoestructuras magnéticas a base de manganitas. Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, UnCuyo, CNEA, 2007. [117](#)
- [135] Stoner, E. C., Wohlfarth, E. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **240**, 599–642, 1948. [118](#)
- [136] Angeloni, M., Balestrino, G., Boggio, N., Medaglia, P., Orgiani, P., Tebano, A. Suppression of the metal-insulator transition temperature in thin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films. *Journal of Applied Physics*, **96**, 6387–6392, 2004. [120](#), [123](#), [124](#), [136](#), [143](#), [144](#), [155](#)
- [137] Millis, A., Darling, T., Migliori, A. Quantifying strain dependence in “colossal” magnetoresistance manganites. *Journal of Applied Physics*, **83**, 1588–1591, 1998. [120](#), [124](#), [125](#), [143](#), [144](#)
- [138] Porter, S., Venkatesan, M., Dunne, P., Doudin, B., Rode, K., Coey, J. Magnetic dead layers in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ revisited. *IEEE Transactions on Magnetism*, **53**, 1–4, 2017. [120](#), [121](#)

- [139] Curiale, J., Granada, M., Troiani, H. E., Sánchez, R. D., Leyva, A. G., Levy, P., *et al.* Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **95**, 043106, 2009. [120](#)
- [140] Tebano, A., Aruta, C., Sanna, S., Medaglia, P., Balestrino, G., Sidorenko, A., *et al.* Evidence of orbital reconstruction at interfaces in ultrathin $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ films. *Physical Review Letters*, **100**, 137401, 2008. [120](#)
- [141] Rojas Sánchez, J. C., Nelson-Cheeseman, B., Granada, M., Arenholz, E., Steren, L. B. Exchange-bias effect at $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3/\text{LaNiO}_3$ interfaces. *Phys. Rev. B*, **85**, 094427, 2012. [122](#)
- [142] Lu, Y., Klein, J., Höfener, C., Wiedenhorst, B., Philipp, J. B., Herbstritt, F., *et al.* Magnetoresistance of coherently strained $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices. *Phys. Rev. B*, **62**, 15806–15814, 2000. [125](#)
- [143] Steren, L. B., Sirena, M., Guimpel, J. Magnetic ordered phase in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ferromagnets. *Phys. Rev. B*, **65**, 094431, 2002. [128](#)
- [144] De Ligny, D., Richet, P. High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO_3 and SrZrO_3 perovskites. *Physical Review B*, **53**, 1996. [137](#)
- [145] Cohen-Solal, G., Bailly, F., Barbé, M. Critical thickness in heteroepitaxial growth of zinc-blende semiconductor compounds. *Journal of Crystal Growth*, **138**, 68–74, 1994. [139](#)
- [146] Darling, T. W., Migliori, A., Moshopoulou, E. G., Trugman, S. A., Neumeier, J. J., Sarrao, J. L., *et al.* Measurement of the elastic tensor of a single crystal of $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ and its response to magnetic fields. *Phys. Rev. B*, **57**, 5093–5097, 1998. [143](#)
- [147] Ziese, M. Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides. *Reports on Progress in Physics*, **65**, 143, 2002. [144](#)
- [148] Abrahams, E., Anderson, P., Licciardello, D., Ramakrishnan, T. Scaling theory of localization: absence of quantum diffusion in two dimensions. *Physical Review Letters*, **42**, 673, 1979. [150](#), [165](#)
- [149] Mott, N. F. Metal-insulator transitions. Taylor & Francis, 1974. [150](#)
- [150] Sun, J., Abraham, D., Rao, R., Eom, C. Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films. *Applied Physics Letters*, **74**, 3017–3019, 1999. [155](#)
- [151] Grave de Peralta, L. Thin film characterization by x-ray reflectivity. Tesis Doctoral, Texas Tech University, 2000. [187](#)

Publicaciones asociadas

1. González Sutter, J., Neñer, L., Leyva, G., Fusil, S., Bouzehouane, K., Haberkorn, N., Sirena, M. Oxygen influence in the magnetic and transport properties of ferroelectric/ferromagnetic heterostructures. *Thin Solid Films*, **639**, 42-46, 2017.
2. Navarro, H., Sirena, M., González Sutter, J., Toiani, H.E., Del Corro, P.G., Granell, P., Golmar, F., Haberkorn, N. Electrical transport across nanometric SrTiO₃ and BaTiO₃ barriers in conducting/insulator/conducting junctions. *Materials Research Express*, **5**, 016408, 2018.
3. Gonzalez Sutter, J. , Sarmiento Chávez, A. , Soria, S , Granada, M , Neñer, L , Bengió, S , Granell, P , Golmar, F , Haberkorn, N , Leyva, AG, Sirena, M. Tuning the magneto-electrical properties of multiferroic multilayers through interface strain and disorder. *Journal of Alloys and Compounds*, **859**, 157820 2020.

Otras publicaciones

1. Avilés-Félix L., Sirena M., Agüero L., González J., Pons S., Steren L., Bernard R., Trastoy J., Villegas J., Briático J., Bergeal N., Lesueur J., Faini G. Structural and electrical characterization of ultra-thin SrTiO₃ tunnel barriers grown over YBa₂Cu₃O₇ electrodes for the development of high T_c Josephson junctions. *Nanotechnology*, **23**, 495715, 2012.
2. Avilés-Félix, L., González, J., Gómez, J., Sirena, M. Electrical and magnetic properties of FM/MgO/FM (FM = Co₉₀Fe₁₀, Fe₂₀Ni₈₀) heterostructures. *J. Phys. D: App. Phys.*, **49**, 205303, 2016.

Agradecimientos

Quisiera agradecer primero que todo a Martín Sirena, por ser mi director. Por haberme bancado en más de una ocasión, guiándome y motivándome para seguir adelante. Porque sin él este trabajo no habría sido posible. Agradezco también al CONICET por la beca de doctorado, que me dio la libertad de desarrollarme en mis estudios. Y agradezco al laboratorio de Resonancias Magnéticas por darme un espacio físico y todas las facilidades para el trabajo doctoral.

A todas las amistades y compañeros del laboratorio: A Alvaro, Nadia, Luis Torre, Mariana, Betiana, Fede, Cristian, Belén, Simón, Majo, Adriale, Gabriel, Javier Lohr, Gerardo, Mary, Teobaldo, René, Sergio, Mili, Miguel, José, Edwin, Lucy, Gastón, Lisbeth, Diana, Jagger, Henry, Mauri, Pablo Martínez, Débora, Hernán y Pablo del Corro; y en general a todas las amistades que pueda haber olvidado mencionar y cultive durante tantos años en Bariloche. Agradezco especialmente a los técnicos del laboratorio por tener esa buena voluntad y buena vibra, por haberme salvado en más de una ocasión: A Matías, Cesar, Rubén y Virginia. Sin ellos definitivamente hoy no sería el mismo. Agradecer también a todos los investigadores de Resonancias por recibirme en el labo y por sus consejos de sabiduría. Y en particular agradezco a Luis Avilés que me ayudó con paciencia en más de un equipo y fue como un hermano mayor que me enseñaba de la vida!.

También quiero agradecer a las amistades que cultivé fuera del Centro Atómico y a mis amigos de Muay Thai. En especial a Franco y a Carla que me trataron como a uno más de su familia. Agradecer a Julián, compañero de muchos sparrings, donde nos dejábamos la vida entrenando y todo el estrés quedaba atrás!.

A mi familia, a mis padres Félix y Aurora por quererme tanto, por formarme y educarme para ser cada día mejor. A mis hermanos Ricardo, Felipe y Nico por haber compartido gran parte de su vida, secretos y alegrías conmigo. A mi mejor amigo Felipe Barrera, a quien considero como un hermano más. A mis abuelas Nona y Lita por darme ese cariño especial que dan los abuelos!. Muchas gracias familia por quererme aunque yo no se las haga fácil, jeje.

Por último y más importante, a Ana por ser esa persona especial que me dio confianza en mí mismo, por apoyarme incondicionalmente innumerables veces y por orientarme en todos los aspectos de la vida. Y por sobre todo, por el amor y cariño que me das

día a día. Junto a ella también están Maui, Canela y Oster que fueron una parte muy importante de mi vida doctoral. Les dedico esta tesis a todos uds!.

Gracias a tod@s!

Jesús